

Beeinflussung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung durch Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen

Vom Fachbereich für Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Jonas Ziegler

geboren am 08.05.1976 in Leinefelde

Hannover 2004

Referent: Prof. Dr. M. L. Hallensleben
Korreferent: Prof. Dr. R. H. Schuster
Tag der Promotion: 12. 10. 2004

Abstract

Beeinflussung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung durch Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen

Jonas Ziegler, Dissertation, Universität Hannover, 2004

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene konventionelle und modifizierte Füllstoffe bezüglich ihrer Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix, und somit ihrer elastomerverstärkenden Eigenschaften, untersucht. Durch Variation der Oberfläche, Struktur und Oberflächenpolarität der Füllstoffe sind Änderungen des Wechselwirkungspotenzials mit der Kautschukmatrix einstellbar. Bedingt dadurch, wird in binären Verschnitten eine Verteilung der Füllstoffe sowie des Vernetzungssystems beobachtet. Durch gezielte Modifizierung der Oberfläche mit Silanen kann man die Verteilung der Zuschlagsstoffe in einem breiten Bereich variieren und somit optimale mechanische Eigenschaften erzielen.

Anhand von gefällten Kieselsäuren, die bei gleicher Primärpartikelgröße verschiedene spezifische Oberflächen und Oberflächenpolaritäten aufweisen, konnte gezeigt werden, dass die Oberfläche einen höheren Beitrag zur Verstärkung ergibt. Mit Zunahme der spezifischen Oberfläche steigt die Phasengrenzfläche und somit die Anzahl der mit dem Füllstoff wechselwirkenden Kettensegmente an. Aber bei gleicher Oberfläche wird die Oberflächenpolarität zu einer entscheidenden Komponente. Die Auswirkungen der Oberflächenmodifizierung gefällter Kieselsäuren durch definierte Silanisierung wurde mit Hinblick auf die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und die Füllstoffverteilung in unverträglichen Kautschukverschnitten untersucht. Die Verteilung der Kieselsäure in den Kautschukphasen wurde nach einer abgewandelten Methode anhand der Höhe des Verlustmodulus im Glasübergangsbereich ermittelt. Die Erhöhung des Volumenbruchs der Kieselsäure führt zu einem linearen Anstieg des Maximums des Verlustmoduls der von der Intensität der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung abhängig ist. Mit zunehmender Phasenanbindung, d.h. mit abnehmender Grenzflächenspannung nimmt die Steigung zu; im Glasübergangsbereich wird mehr Energie dissipiert. In unpolaren Kautschuken führt damit eine Hydrophobierung der polaren Kieselsäureoberfläche zu einer starken Erhöhung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung. Die Abschirmung der freien Silanolgruppen durch Silanmoleküle bewirkt eine spezifische Erhöhung des Verlustmodulus in der Glasübergangsregion. Diese Erhöhung der Energiedissipation kann als Maß für die Wechselwirkung zwischen Polymer und Füllstoff angesehen werden, denn mit zunehmender Phasenanbindung nimmt die Steigung der Abhängigkeit $G'' = f(\phi)$ zu. Die Steigung ist von der Art und Menge des aufgepfropften Silans abhängig. Gleichzeitig wird aber die Interpartikelwechselwirkung geschwächt. Durch die unpolare Schicht auf der Füllstoffoberfläche wird der Abstand der Füllstoffpartikel größer und somit kann die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes unterdrückt oder zu höheren Füllstoffvolumenbrüchen verschoben werden. Die Erhöhung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung ist im gleichen Maße mit einer Verminderung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung gekoppelt. Diese Effekte führen in gefüllten Elastormischungen zu einer Verbesserung der Dispersion. Durch kleinere Füllstoffaggregate wird die Rissbildung gehemmt und dies führt zu einer Erhöhung der Lebensdauer eines Elastomerwerkstücks.

Diese Erkenntnisse sind auf Anwendungen mit nicht konventionellen Füllstoffen, wie neuartige Silica-Partikel und mikrokristalliner Cellulose übertragen worden.

Durch die Oberflächenmodifizierung wird aber auch die Vernetzungscharakteristik verändert. Es konnte gezeigt werden, dass allein der Vulkanisationsbeschleuniger TBBS und nicht, wie in einigen Literaturstellen beschrieben, Zinkoxid oder Stearinsäure von der nicht modifizierten Kieselsäure adsorbiert werden. Die Adsorption von Beschleunigermolekülen führt zu einer langsameren Vulkanisation und zu geringeren Ausbeuten. Durch Art und Menge des eingesetzten Silans kann die Adsorption verringert und sogar verhindert werden, so dass der Füllstoff keinen Einfluss auf die Vulkanisationsreaktion mehr hat. Aber auch die Verteilung des Vernetzungssystems in den diskreten Polymerphasen kann durch Silanisierung geändert werden.

Schlagworte: Kieselsäure, Silanisierung, Füllstoffverteilung

Abstract

Influence of Polymer-Filler-Interaction by surface modifications of Fillers

Jonas Ziegler, Dissertation, Universität Hannover, 2004

The performance range of modern elastomers is based in part on property combinations attained by blending different polymers. When added in the discrete polymer phases, reinforcing fillers distribute themselves and influence the dynamic properties and the wear behavior of the vulcanizates in a manner not yet completely understood. Without unequivocally leading to a state of equilibrium, the result of this distribution process expresses the balance of the filler-polymer interactions. In the case of tire applications in particular, it is of the utmost interest to obtain reliable information on filler distribution, as these trigger changes in the mechanical-dynamic properties of the materials and strengths, which seem so difficult to control.

The influence of non-modified and modified fillers by defined silanization on filler-rubber interaction and filler distribution in several blends is investigated. Changes of the polymer-filler-interactions are controlled by variations of surface, structure and surfacepolarity of the filler. This means a distribution of fillers, accelerator system in binary elastomer blends. The distribution of mixture components can be controlled by defined silanization of the filler surface in a broad range. Optimised mechanical properties are resultant.

The distribution of silica in the different phases of blends is estimated from the height of the loss modulus in the glass transition range. The linear increase of the maximum value of the loss modulus is not only caused by the increase in the volume fraction of the silica, but is also governed by the strength of the filler-matrix interaction. There is a greater linear increase with increasing phase bonding, i.e. with decreasing interface tension; more energy is dissipated in the glass transition range. To get from the glassy to the amorphous state of rubber elasticity, a certain mechanical energy is dissipated for each pure rubber in the dynamic experiment. In the presence of a well dispersed and distributed nanoscale filler, this transition requires an additional share of energy, which is used to increase mobility by adsorption of bound chains. Accordingly, with a higher share of adsorbed chains per unit of volume, one would also expect more mechanical energy to be dissipated. The $G_F'' = G_0'' + b\phi$ slope can thus be regarded as a measure of the intensity of the rubber-filler interaction.

The effect of silanization is immediately evident in the change in the slope of the calibration line $G_F'' = G_0'' + \phi b$. Silanized silica effects a considerable increase in the slope of the calibration line in the case of non-polar rubber. With silanization, a thin layer of low polarity is applied to the silica surface. The thickness of this layer depends on the carbon coefficient of the residual alkyl. Since non-reacted silanole groups remain on the surface even in the case of maximum conversion and, in addition, Si-O-Si groups exhibit a slightly polar character, the effect of the length of the residual alkyl can also consist in the degree to which the adjacent polar surface is shielded. In the case of incomplete silanization, an amphiphile surface, consisting of the covalent silanized surface fraction and the originally polar surface fraction are available for interaction with the matrix. The latter is to be reduced with uniform molar coating with the alkyl length of the monofunctional silane or by additional molar residue of the bifunctional silane.

As the comparison of effects in the two types of rubber shows, filled systems react to the most minor chemical-physical differences in the structure and size of the phase boundary layer. Length differences of approx. 0.4 nm in the silanes alkyl already suffice to significantly alter the filler polarity, which in turn has an effect on the nature and magnitude of the rubber-filler interaction and, in the end, on the dynamic-mechanical property make-up. These results indicate that surface modification with mono- or bifunctional silanes, carried out in a targeted fashion, make possible precise setting of a desired interaction potential in a specified rubber blend.

Key words: silica, silanization, filler distribution

Die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit vom September 1999 bis Mai 2003 unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK) durchgeführt.

Mein Dank gilt vor allem Herrn Professor Dr. Robert H. Schuster, der mir die Forschung in diesem interessanten Themenbereich ermöglichte mir jederzeit beratend zur Verfügung stand. Besonders möchte ich auch Herrn Professor Dr. Manfred L. Hallensleben danken, der die Durchführung dieser Dissertation betreute und der durch hilfreiche Diskussionen meine Arbeit unterstützte.

Professor Dr. M. Binnewies und Dr. T. Giesenberg (Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover) möchte ich ganz besonders für die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie ihre anregenden Fachgespräche und ihr Interesse an meiner Arbeit danken.

Allen Mitarbeitern des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie e. V. gilt mein Dank für die freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre sowie ihre stete Hilfsbereitschaft.

Der Degussa AG danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich jedoch bei meiner Familie und insbesondere bei meiner Frau Steffi für das Verständnis und die Motivation in den letzten Monaten bedanken.

Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden Tagungen vorgestellt:

Poster:

C.-C. Peng, J. Ziegler, V. Abetz, R. H. Schuster

„Synthesis and Dynamic Mechanical Characterization of Supramolekular Elastomer Composites“

30.09-02.10.2002, Materials Week 2002, München

T. Giesenberger, J. Ziegler, M. Binnewies, R. H. Schuster

„Inorganic functionalized nano-particles in polymer melts and networks“

5. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, 30.10.-01.11. 2002, Hannover

C. Rosca, J. Ziegler, J. Meier, G. N. Bandur, R. H. Schuster

„Impact of Vinyl Groups on the Morphology of NR-SSBR by Dynamic-Mechanical Analysis“

5. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, 30.10.-01.11. 2002, Hannover

Vorträge:

J. Ziegler, R. H. Schuster, A. Blume

„Verteilung verschiedener Füllstoffe in einem NBR/BR-Verschnitt“

DKG Rheinland Westfalen

82.Zusammenkunft 20./21.03.2002 Bad Neuenahr-Ahrweiler

J. Ziegler, R. H. Schuster, A. Blume

„Verteilung verschiedener Füllstoffe in einem NBR/BR-Verschnitt“

DIK-Jahrestreffen, 12.04.2002, Hannover

J. Ziegler, R. H. Schuster

„Distribution of Silica in Rubber Blends“

ACS – Rubber Division

162nd Fall Technical Meeting, Pittsburgh, 08–11.10. 2002

J. Ziegler, R. H. Schuster

„Einfluss der Oberflächenpolarität von Kieselsäuren auf die Eigenschaften in Kautschukblends„

5. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, 30.10.-01.11. 2002, Hannover

J. Ziegler, R. H. Schuster

„Einfluß der Silanisierung von Kieselsäure auf die Füllstoffverteilung in Kautschukblends“

DKG-Tagung, Bezirksgruppe Ost, 07-08.11.2002, Merseburg

J. Ziegler, T. Rocha, C. Rosca, R. H. Schuster

„Einfluß der Mikrostruktur von NR und SBR auf die Phasenmorphologie“

11. Problemseminar „Morphologie und Eigenschaften von Polymerblends“

26. und 27. März 2003, Merseburg

J. Ziegler, R. H. Schuster

„Influence of Filler Surface Modifications on dynamic-mechanical Properties and the Distribution of Fillers in Rubber Blends“

Eurofillers 2003, 08.-11.09.2003, Alicante, Spanien

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	3
3	Allgemeiner Teil	5
3.1	Verträglichkeit von Polymeren	5
3.1.1	Theorie der Löslichkeit und Mischbarkeit	5
3.1.2	Untersuchungen zur Abhängigkeit der Phasenmorphologie von Der Löslichkeitsparameterdifferenz und der eingetragenen Mischenergie	7
3.1.3	Blendsysteme mit Kautschuken ähnlicher Löslichkeitsparameter	10
3.1.4	Blendsysteme mit Kautschuken unterschiedlicher Löslichkeitsparameter	14
3.2	Füllstoffe	20
3.2.1	Herstellung und Charakterisierung von gefällter Kieselsäure	20
3.2.2	Vergleich von Ruß und Kieselsäuren	26
3.2.3	Dispersion von Füllstoffen	28
3.2.4	Silan-Technologie	31
3.2.4.1	Problematik der Kieselsäure-Silan-Mischungen	32
3.2.5	Silanisierung	34
3.2.5.1	Reaktionsmodell	34
3.2.5.2	Gezielte Silanisierung von Kieselsäure	36
3.3	Kautschuk-Füllstoffwechselwirkung	42
3.3.1	Theorie der Verstärkung	42
3.3.1.1	Hydrodynamische Verstärkung	42
3.3.1.2	Theorie des „Payne-Effektes“	44
3.3.2	Polymer-Füllstoffwechselwirkung	45
3.3.2.1	Bound Rubber	47
3.3.2.2	Adsorption von Polymeren aus der Schmelze	48
3.3.2.3	Inverse Gaschromatographie	49
3.3.2.4	Adsorption von niedermolekularen Modellsubstanzen	51
3.4	Verteilung von Füllstoffen	56
3.4.1	Einfluss der Füllstoffkonzentration, Validierung der Methode	56
3.4.2	Einfluss der Struktur, Oberfläche und der Silanolgruppendichte	62
3.4.3	Vergleich mit kommerziellen Rußen	68
3.4.4	Einfluss von modifizierten Kieselsäuren	70
3.4.4.1	Interpartikelwechselwirkung der silanisierten Kieselsäuren	76
3.4.4.2	Dispersion der modifizierten Kieselsäuren	81
3.4.4.3	Zugversuch	83
3.4.5	Einfluss von Weichmacheröl	84
3.4.6	Füllstofftransfer	87
3.5	Einfluss unterschiedlicher Oberflächenaktivitäten von Füllstoffen auf die Vernetzung	92
3.5.1	Theorie der Schwefelvernetzung	92
3.5.2	Beeinflussung der Vernetzungsausbeute durch Füllstoffe	94
3.5.3	Adsorption von Beschleunigermolekülen auf die Füllstoff- oberfläche	97

3.5.4	Verteilung des Vernetzungssystems in den diskreten Polymerphasen	102
3.6	Funtionalisierung anderer Füllstoffklassen	102
3.6.1	Neuartige „Silica-Nanopartikel“	102
3.6.1.1	Synthese	102
3.6.1.2	Einsatz als Füllstoff im Kautschuk	103
3.6.2	Cellulose	107
3.6.2.1	Struktur und Eigenschaften der Cellulose	107
3.6.2.2	Cellulose als Füllstoff	109
4	Zusammenfassung	112
5	Experimenteller Teil	115
5.1	Eingesetzte Substanzen	115
5.1.1	Reagenzien	115
5.1.1.1	Feinchemikalien	115
5.1.1.2	Vulkanisationschemikalien	115
5.1.2	Kautschuke	116
5.1.3	Füllstoffe	117
5.1.3.1	Kieselsäuren	117
5.1.3.2	Ruße	117
5.1.3.3	Cellulose	118
5.2	Meßgeräte und Methodenbeschreibung	118
5.2.1	Mischungsherstellung	118
5.2.2	Vulkanisatherstellung	119
5.2.3	Dynamisch mechanische Analyse (DMA)	119
5.2.4	Scherung „Payne-Effekt“-Messungen	120
5.2.5	Dispersionsmessungen	121
5.2.6	Bestimmung des Bound Rubber	121
5.2.7	Elektronenmikroskopie	121
5.2.7.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	121
5.2.7.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	122
5.2.8	FT-IR-Spektroskopie	122
5.2.9	Thermogravimetrie (TGA)	122
5.2.10	GC-MS-Kopplung, Head-Space-Chomatographie	123
5.2.11	Inverse Gaschromatographie	124
5.2.12	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	125
5.3	Synthesen	125
5.3.1	Silanisierung	125
6	Literatur	127

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acrylnitril
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflexion)
BR	Poly(butadien), (Butadiene Rubber)
bi-C ₃ S	Ultrasil 7000 GR modifiziert mit Si75 (bifunktionelles Silan)
C1	Mikrokristalline Cellulose
C2	Mikrokristalline Cellulose modifiziert mit Si208 (C ₈ -Alkylrest)
C _{crit}	kritische Vernetzerkonzentration
C ₀	Ultrasil 7000 GR (unbehandelt)
C ₃	Ultrasil 7000 GR modifiziert mit Si203 (C ₃ -Alkylrest)
C ₈	Ultrasil 7000 GR modifiziert mit Si208 (C ₈ -Alkylrest)
1/3-C ₈	Ultrasil 7000 GR teilmodifiziert mit Si208 (C ₈ -Alkylrest)
DIAS	Dispersions-Index-Analyse-System
DIK	Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V.
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DMA	Dynamisch-Mechanische-Analyse
EpSBR	Poly-(butadien-co-styrol), epoxidiert
ENR	epoxidierter Naturkautschuk
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
G _{ads}	Freie Sorptionsenthalpie
G'	dynamischer Speichermodul
G''	dynamischer Verlustmodul
G ^{max}	maximaler Verlustmodul
G ₀	dynamischer Plateaumodul bei geringer Verformung
G _∞	dynamischer Plateaumodul bei hoher Verformung
G _m	freie Mischungsenthalpie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
H _{ads}	Adsorptionsenthalpie
HD	highly dispersible
IR	Infrarot
K _{1,C}	Henry-Konstante
L-SBR	Lösungs-Poly-(butadien-co-styrol)
NBR	Poly-(acrylnitril-co-butadien), (Acrylonitrile Butadiene Rubber)
NR	Naturkautschuk, Poly-(1,4-cis-isopren), (Natural Rubber)
phr	Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk (Parts per Hundred Parts Rubber)
P _n	Polymerisationsgrad
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S _{ads}	Adsorptionsentropie
S _{konf}	Konformationsentropie
S _{N2}	Bimolekulare nucleophile Substitution
S _{Ni}	Innere nucleophile Substitution
Si-OH	Chlorsiloxan-Partikel, hydrolysiert
Si-C ₈	Chlorsiloxan-Partikel modifiziert mit Si208 (C ₈ -Alkylrest)
Si203	Triethoxypropyl-silan
Si208	Triethoxyoctyl-silan
Si75	Bis-(triethoxy-silylpropyl)-disulfan
SBR	Poly-(butadien-co-styrol), (Styrene Butadiene Rubber)
tan δ	Verlustfaktor
TBBS	N-tert.-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid (Beschleuniger)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermo-Gravimetrische-Analyse
U_{ads}	Adsorptionsenergie
α	Polarisierbarkeit
γ_{23}	Grenzflächenspannung
δ	Löslichkeitsparameter (HILDEBRAND-Parameter)
η	Matrixviskosität
μ_i	induziertes Dipolmoment
ϕ	Füllstoff-Volumenbruch
χ	Flory-Huggins'scher-Wechselwirkungsparameter

1 Einleitung

Das Leistungsspektrum moderner Elastomere beruht unter anderem auf Eigenschaftskombinationen, die durch das Verschneiden verschiedener Polymere erreicht werden [1-4]. Dadurch können günstige Wechselwirkungen zwischen den Komponenten ausgenutzt und leistungssteigernde Synergismen erzeugt werden. Dies setzt einen bestimmten Grad an Unverträglichkeit voraus. Aus diesem Grunde können sich die Zuschlagsstoffe (Füllstoffe, Vulkanisationssystem etc.) beim Einmischen in den diskreten Polymerphasen verteilen und beeinflussen in einer heute noch nicht eindeutig verstandenen Weise die dynamischen Eigenschaften und das Verschleißverhalten der Vulkanisate [5,6]. Ohne eindeutig in einen Gleichgewichtszustand zu führen, ist das Ergebnis dieses Verteilungsprozesses der Ausdruck der Bilanz der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen [7]. Speziell in Reifenanwendungen ist es von großem Interesse, zuverlässige Informationen zur Füllstoffverteilung zu haben, da diese vermeintlich schwer kontrollierbare Änderungen der mechanisch-dynamischen Materialeigenschaften sowie Festigkeitseigenschaften auslösen [3]. Dieses hat direkte Auswirkungen auf die Qualitätskonstanz und Leistungsfähigkeit von Reifenlaufflächen.

Aussagen zur Rußverteilung in Kautschukverschnitten konnten in der Vergangenheit nur unter erheblichen experimentellen Aufwand mittels Elektronenmikroskopie oder Konkurrenzadsorption zweier Modell-Polymeren aus Lösung erhalten werden. In dieser Arbeit wird eine einfache Methode zur Bestimmung der Füllstoffverteilung von Ruß und Kieselsäure vorgestellt, die füllstoffabhängige Änderungen der dynamisch-mechanischen Eigenschaften gefüllter Verschnitte ausnutzt. Diese können mit wesentlich geringerem Aufwand und ohne größere Einschränkungen im Temperaturbereich bestimmt werden, indem der zweiphasige Charakter von Verschnitten ausgenutzt wird.

Es kann darüber hinaus noch angenommen werden, dass die Verteilung des Vernetzungssystems in den aus mehreren Polymeren verschnittenen Kautschukmatrices und die Art der Schwefelbrücken (mono- oder polysulfidisch), durch die die Kieselsäure an die Matrix gebunden ist, durchaus die physikalischen

Eigenschaften (insbesondere das Bruch- und Verschleißverhalten) der Produkte beeinflussen [8].

Um die gesteigerten Anforderungen an die Elastomerkomposite zu erfüllen, sind in den vergangenen Jahren umfangreiche Forschungsarbeiten angefertigt worden. Diese Entwicklung führte einerseits zu neuen Polymertypen und andererseits zu speziellen Füllstoffsystemen. Im Fall der in Lösung polymerisierten SBR-Kautschuke ist eine weitgehend unabhängige Variation des Styrol- und Vinylanteils möglich, so dass die Palette der in Emulsion polymerisierten Typen eine Erweiterung findet [9]. Die auf solche Weise zugängliche Vielfalt gezielt herstellbarer Polymervarianten eröffneten Wege zur maßgeschneiderten Einstellung spezieller Eigenschaftskombinationen innerhalb weiter Grenzen [10, 11]. Außerdem führte die Kombination von gefällten Kieselsäuren und Silanen in der Vergangenheit zu einer substantziellen Verbesserung des Rollwiderstandes und des Nassrutschverhaltens bei gleicher Lebensdauer der PKW-Reifen [6, 7, 12, 13]. Durch "in situ" Modifizierung der Kieselsäure mit bifunktionellen Silanen (z.B. Si69) wird erstens eine gute Dispersion der Kieselsäure erreicht und zweitens eine chemische Anbindung des Füllstoffs an den Kautschuk hergestellt [14-16], die gegenüber nichtsilanisierter Kieselsäure wesentlich verbesserte Abriebeigenschaften zur Folge hat. Neben der ökonomischen Bedeutung sind weiterhin die mit mehr Sicherheit der Produkte und geringerem Energieverbrauch verbundenen ökologischen Fortschritte hervorzuheben. Schon die Verminderung des Rollwiderstandes von Reifen um nur 10 % würde weltweit zu einer Einsparung von ca. 14,7 Mio t Benzin- und 23,5 Mio t Dieselmotorkraftstoff führen [17].

2 Aufgabenstellung

Das inhaltliche Ziel dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Verstärkung und Verteilung von modifizierten Kieselsäure-Nano-Partikeln in solchen Elastomerverschnitten, die industriell gefertigt werden. Es soll versucht werden, durch eine schrittweise Änderung der Art und Konzentration der Modifizierungen, Informationen über Einflussgrößen des oben genannten Sachverhalts zu erlangen, und diese elektronenoptisch und mechanisch-dynamisch sichtbar zu machen.

Als Repräsentanten dafür werden hier gewählt und untersucht:

1. Naturkautschuk
2. Polybutadien-Kautschuk
3. SBR-Kautschuk
4. NBR-Kautschuk

Ein detailliertes Wissen über die Füllstoff-Polymeranbindung, deren Einflussfaktoren sowie das Blendverhalten in Kautschukmischungen kann zu einem verbesserten Verständnis der Verstärkung und der Verteilung von Füllstoffen in den diskreten Polymerphasen führen und ist somit von großem Interesse für die Kautschukindustrie [5, 18].

Ausgegangen wird von industriell hergestellten Füllstoffen auf Kieselsäurebasis. Da diese aber nicht immer sehr einheitlich sind, bezüglich ihrer Partikelgröße und Struktur, werden anorganische Nano-Partikel mit enger Größenverteilung und definierter Struktur als Vergleich mit herangezogen. Durch chemische Modifizierung der Partikeloberfläche ist es möglich, die Polarität der Füllstoffoberfläche zu steuern. Dies ist wichtig, um Polymer-Füllstoff- und Füllstoff-Füllstoffwechselwirkungen gezielt zu variieren. Es kann dazu führen, dass für bestimmte Polymersysteme, durch chemische Modifizierung von Füllstoffpartikeln, eine optimale Verstärkung erzielt werden kann.

Um das Verhalten dieser Füllstoffe in unterschiedlichen Polymerblends zu untersuchen, werden Vulkanisate hergestellt und hinsichtlich ihrer Einflüsse auf folgende Aspekte untersucht:

1. Untersuchungen zur Blendmorphologie und Partikelverteilung mittels dynamisch-mechanischer Analyse und Transmissionselektronenmikroskopie
2. Untersuchungen zur Phasenanbindung der Partikel. Hierzu werden Zugversuche und das Rasterelektronenmikroskop herangezogen.
3. Bestimmung des Füllstoffnetzwerks, -dispersion und des Bound Rubbers

Um die unterschiedlichen Auswirkungen von modifizierten Nano-Partikeln deutlich hervorzuheben, wird der Einfluss der Mischungsherstellung nicht untersucht. Das heißt, die Mischungen werden unter konstanten Bedingungen hergestellt. Es ist bekannt, dass die Mischzeit und -temperatur [19] sowie die Geometrie des Mischaggregats einen großen Einfluss auf die Eigenschaften, z. B. Dispersion des Füllstoffs und Domänengröße der Polymerphasen, eines Vulkanisats hat [20]. Bei gleicher Mischungsherstellung ist der Einfluss unterschiedlicher Partikel auf die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung besonders deutlich zu sehen.

Um die Verteilung des Vernetzungssystems zu bestimmen, wird die Eigenschaft, dass sich die Glasübergangstemperatur bei einer höheren Konzentration zu höheren Temperaturen verschiebt, ausgenutzt. Die Detektion der Tg erfolgt ebenfalls mit mechanisch-dynamischer Analyse.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Verträglichkeit von Polymeren

3.1.1 Theorie der Löslichkeit und Mischbarkeit

Die Herstellung von Elastomerprodukten ist gekennzeichnet von der Entwicklung besserer Materialien bei gleichzeitiger Reduzierung der Kosten. Die Produkte müssen einem breiten Leistungsspektrum sowie Prozessanforderungen gerecht werden. Dieser Wunschgedanke wird in der Praxis durch Verschneiden von Rohkautschuken erreicht, indem Eigenschaftskombinationen der einzelnen Komponenten ausgenutzt werden. Durch die Auswahl bekannter Polymere kann das Eigenschaftsprofil eines Mehrkomponentensystems, im Folgenden als Verschnitt oder Blend bezeichnet, gezielt eingestellt werden. Zum Beispiel soll ein Reifen weich und elastisch sein, um eine gute Traktion auf der Straße zu erreichen. Gleichzeitig muss er aber hart sein, um einen guten Abriebwiderstand zu gewährleisten. Dies bedeutet in vielen Fällen, dass ein Kompromiss gefunden werden muss, der allen Anforderungen gerecht wird. Daher ist es in der Regel nicht erwünscht, dass eine völlige Mischbarkeit der Komponenten eintritt, da sonst keine Eigenschaftskombination, sondern eine Eigenschaftsmischung auftritt. Dieses setzt ein gewisses Maß an Unverträglichkeit voraus, d. h. die Polymere sind nach dem Mischen phasensepariert.

Mischbarkeit ist dann gegeben, wenn sich die Makromoleküle gegenseitig durchdringen können, d. h. die freie Mischungsenthalpie ist negativ und die zweite Ableitung nach der Zusammensetzung positiv (Gl. 1-3).

$$\Delta G_m = f(\phi) \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\Delta G_m < 0 \quad (\text{Gl. 2})$$

$$(d^2 \Delta G_m / d\phi_2^2) > 0 \quad (\text{Gl. 3})$$

Flory und Huggins [21 - 24] entwickelten unabhängig voneinander ein Gittermodell und leiteten einen thermodynamischen Ausdruck für die Wechselwirkung zwischen einem Polymer und einem Lösungsmittel durch Änderung der Entropie und Enthalpie ab. In diesem zweidimensionalen Gitter können die Plätze von Polymermolekülen oder vom Lösungsmittel eingenommen werden. Außerdem führten sie einen Parameter χ für die freie Enthalpie ein, der als Flory-Huggins'scher-Wechselwirkungsparameter (auch Polymer-Polymer-Wechselwirkungsparameter) definiert ist und experimentell bestimmt werden muß. Dieser unterteilt sich in einen Enthalpieterm χ_H und einen Entropieterm χ_S .

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (\text{Gl. 4})$$

Zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters bietet sich das Konzept der Löslichkeitsparameter (δ , Gl. 5) nach Hildebrand und Scott an [25].

$$\chi = (\delta_2 - \delta_1)^2 V_1 / RT \quad (\text{Gl. 5})$$

Mischbarkeit tritt auf, wenn $\chi \approx 0$, d. h. die Differenz der Löslichkeitsparameter gegen Null strebt.

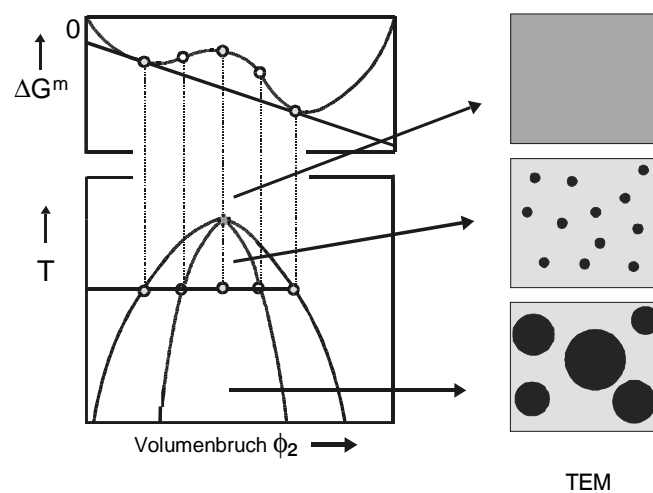


Abb. 1: Schematische Darstellung der Ausbildung von Mischungslücken (Phasendiagramm)

Da im Allgemeinen bei kommerziellen Kautschuken, wegen der hohen Molmasse und aufgrund ihres meist unpolaren Charakters und der damit fehlenden starken Wechselwirkungen, keine Mischbarkeit im thermodynamischen Sinne auftritt, bilden sich im Verschnitt Domänen der jeweiligen Elastomeren aus (Abb. 1). Hierbei wird die Temperaturabhängigkeit auf die Ausbildung der Domänen sehr deutlich. Nach Gleichung 5 und 3 ist die Ausbildung von Mischungslücken eine Funktion der Temperatur sowie der Zusammensetzung. Entmischung tritt auf, wenn man die Grenze von dem stabilen einphasigen Bereich zu dem nicht stabilen Bereich überschreitet. Die Grenze wird durch die Minima der Funktion $\Delta G_m = f(\Phi_2)$ charakterisiert.

3.1.2 Untersuchungen zur Abhängigkeit der Phasenmorphologie von der Löslichkeitsparameterdifferenz und der eingetragenen Mischungsenergie

Die Ausbildung der Domänengröße der einzelnen Phasen in einem unverträglichen Blend hängt linear mit der Differenz der Löslichkeitsparameter zusammen [26-28].

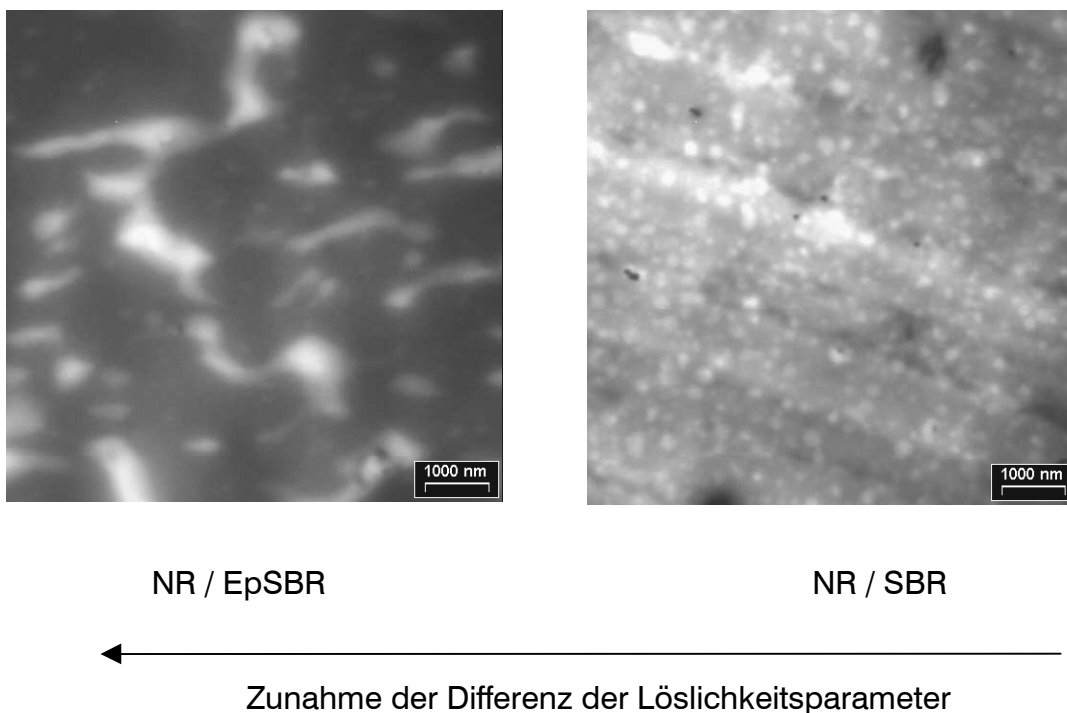


Abb. 2: Domänengröße in Abhängigkeit der Löslichkeitsparameter

Dies bedeutet, bei einer großen Differenz der Löslichkeitsparameter entsteht eine Phasenmorphologie, die aus großen Domänen der Ausgangspolymeren besteht. Demzufolge ist die Grenzflächenspannung γ_{23} der Löslichkeitsparameterdifferenz sowie der Quadratwurzel des Wechselwirkungsparameter proportional (Gl. 5, Gl. 6)

$$\gamma_{23} \sim \chi^{1/2} \sim |\delta_2 - \delta_3| \quad (\text{Gl. 6})$$

Da auch der Domänendurchmesser linear von der Grenzflächenspannung γ_{23} abhängt [29], kann die Phasenmorphologie durch die Auswahl der Polymere eingestellt werden (Abb. 2).

Außerdem ist während des Mischvorgangs das Viskositätsverhältnis für die Ausbildung der mittleren Domänengröße d der dispergierten Phase verantwortlich, da Scher- und Dehnströmungen Einflussgrößen dieses Vorgangs sind. Die Zusammenhänge sind in Gleichung 7 zusammengefasst (mit γ = Grenzflächenspannung, η_m = Viskosität der kontinuierlichen Matrix, η_d = Viskosität der dispergierten Phase und dV_x/dy = Schergeschwindigkeit) [30].

$$d = c (\gamma / \eta_m) * f(\eta_m / \eta_d) dV_x/dy \quad (\text{Gl. 7})$$

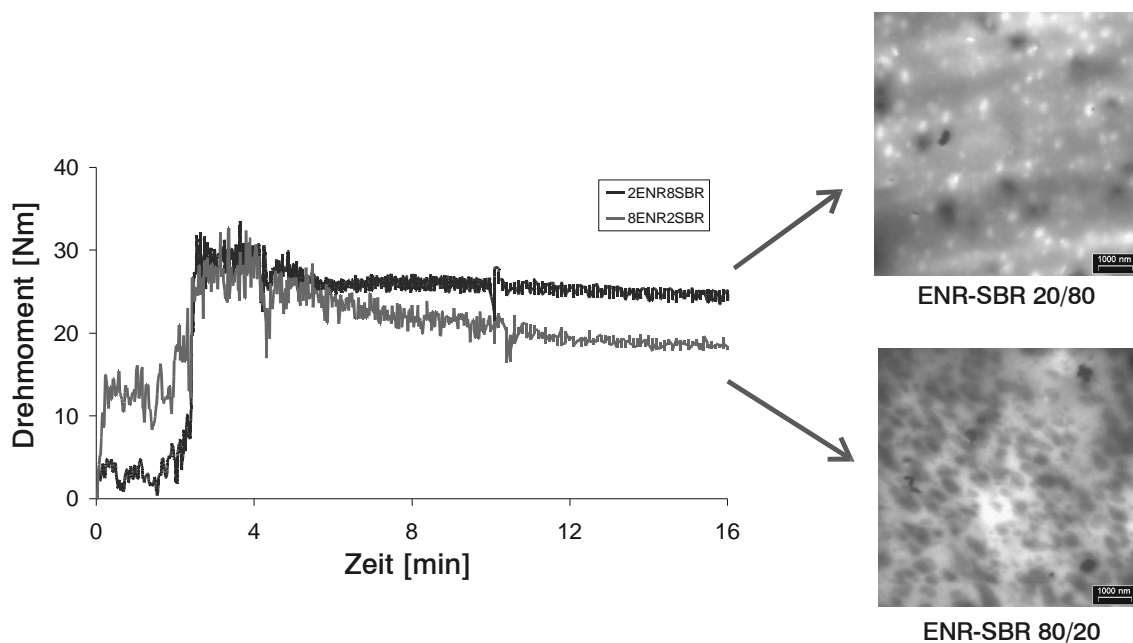


Abb. 3: Domänengröße in Abhängigkeit der spez. Mischenergie

In Abbildung 3 ist ein Blendsystem aus epoxidiertem Naturkautschuk und SBR mit zwei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen untersucht worden. Das obere TEM-Bild zeigt die dunkle SBR-Matrix mit kleinen dispergierten NR-Domänen. Das untere Bild zeigt größere dunkle SBR-Domänen in der helleren NR-Matrix. Die Größe der jeweiligen Domänen ist abhängig von der eingetragenen Mischenergie. Sie sinkt bei Erhöhung (höherer Drehmomentverlauf) des Energieeintrags.

Der Prozess der Dispergierung einer Phase in eine Matrix wird somit von der Grenzflächenspannung sowie den angelegten Scher- und Dehnspannungen dominiert. Eine gezielte Steuerung der Morphologie kann über den chemischen Aufbau sowie den Volumenbruch der Verschnittkomponenten und der Geometrie der Mischkammer bzw. der Rotoren erfolgen. Die daraus resultierende Verringerung der Domänengröße kann man mit mechanischen Kennwerten wie z. B. einer Erhöhung der Zugfestigkeit und der Bruchenergie in Verbindung bringen [26].

Da in unverträglichen Verschnitten separierte Polymerphasen vorliegen, sollte jede Phase einen eigenen Glasübergangspunkt besitzen. Mittels DSC-Messungen und dynamisch-mechanischer Analyse kann auf einfache Weise die Mehrphasigkeit bestimmt werden. Mit zunehmender Verträglichkeit verschieben sich die einzelnen Glasübergangspunkte der einzelnen Komponenten zu einer einzigen Tg.

3.1.3 Blendsysteme mit Kautschuken ähnlicher Löslichkeitsparameter

Die Phasenmorphologie wurde an Verschnitten mit NR und verschiedenen LSBR-Typen (VSL5025-0 (50%-Vinyl), VSL2525-0 (25%-Vinyl), SL25-0 (8%-Vinyl)) untersucht. Die SBR-Kautschuke unterscheiden sich im Vinylgehalt (bei gleichem Styrolgehalt, Kap. 5.1.2). Die Mikrostruktur der eingesetzten Polymere hat einen starken Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Verschnitten [26]. Die dynamisch-mechanische Analyse der Reinkautschuke zeigt die Glasübergangstemperatur ($T_g = G''_{\max}$) in Abhängigkeit des Vinylgehaltes. Die Abnahme des Vinylgehaltes der SBR-Kautschuke geht mit einer Verschiebung des Glasüberganges zu niedrigeren Temperaturen einher. Das bedeutet eine bessere Kettenbeweglichkeit durch den Wegfall sterisch anspruchsvoller Seitengruppen.

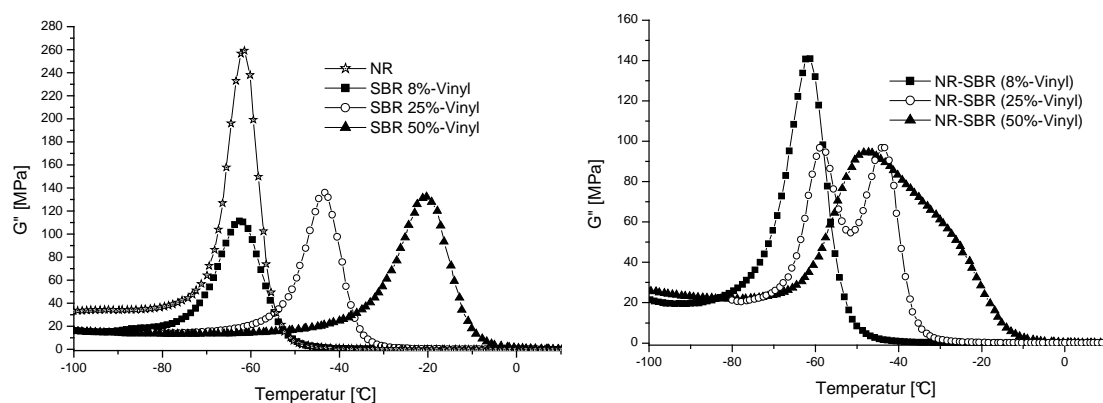


Abb. 4: Dynamisch-mechanische Analyse der Reinkomponenten und des Blends (Verschnittverhältnis NR/SBR 30:70)

Der Verschnitt von NR und SBR mit dem höchsten Vinylgehalt (50% Vinyl) zeigt einen sehr breiten Glasübergang, verbunden mit einer deutlichen T_g -Verschiebung der reinen Kautschuke. Der Blend ist aber nicht perfekt verträglich, da die Messkurve auch zeigt, dass der SBR noch einen separaten Glasübergang besitzt, was die Schulter der Messkurve verdeutlicht. Mit Abnahme des Vinylgehaltes ist die einzelne Phasenseparation deutlicher zu sehen. Hier treten zwei voneinander getrennte Maxima im Verlustmodul auf. Dies deutet im Vergleich auf eine zunehmende Unverträglichkeit hin.

Ein Blend bestehend aus NR und SL25-0 ist mit der mechanisch dynamischen Analyse nicht auszuwerten, da die Glasübergangstemperaturen nahezu identisch sind. Die jeweiligen Kautschukanteile am G'' überlagern sich, so dass die Kautschukphasen nicht separiert werden können.

Einen besseren Überblick können allerdings TEM-Aufnahmen bieten.

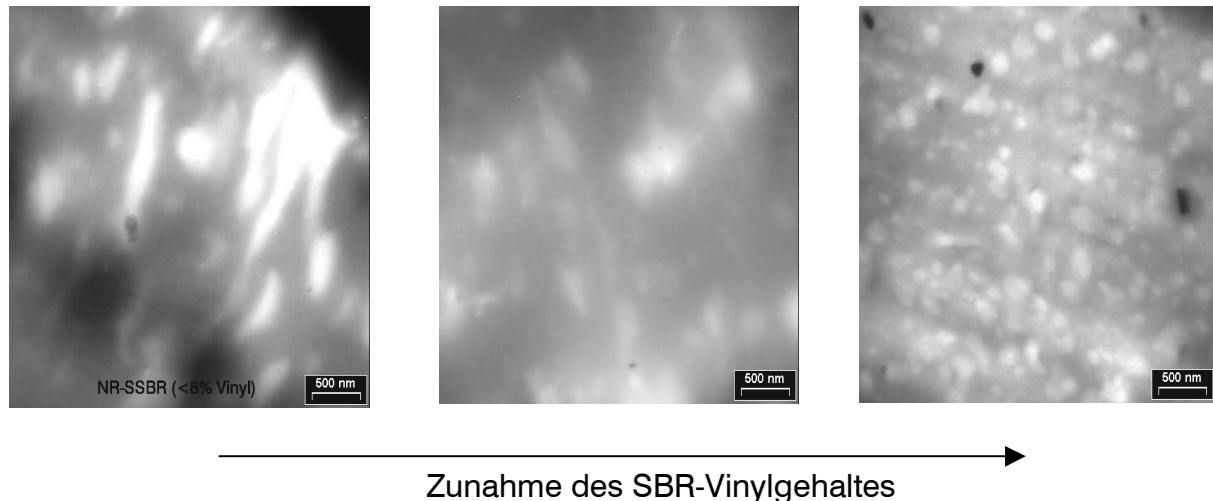


Abb. 5: TEM-Aufnahmen von NR/LSBR-Blends

Die TEM-Bilder zeigen bei allen Verschnitten, dass die Phasen der einzelnen Kautschuke zu sehen sind. Zu beobachten ist aber eine Domänenvergrößerung mit Abnahme des Vinylgehaltes des SBR-Typs. Dies deutet wiederum auf eine steigende Unverträglichkeit hin.

Neue Aspekte in der Betrachtung der Phasenmorphologie werden in einem Ansatz des DIK's zur Bestimmung der Interphase beleuchtet [31, 32]. Hier wird durch eine mathematische Anpassung der Amplitude, Breite und Temperatur des Dämpfungsmaximums der Reinkomponenten an das Verlustspektrum des Verschnittes ein Signal errechnet, welches der Interphase zugeordnet werden kann. Die Kurven der mechanisch-dynamischen Analyse der Reinkautschuke (NR und SBR) werden unter die gemessene Kurve des Verschnittes (Probe) angepasst. Dies bedeutet einen Tg-shift sowie eine Änderung der Amplitude und der Breite des Dämpfungsmaximums der Reinkautschuke.

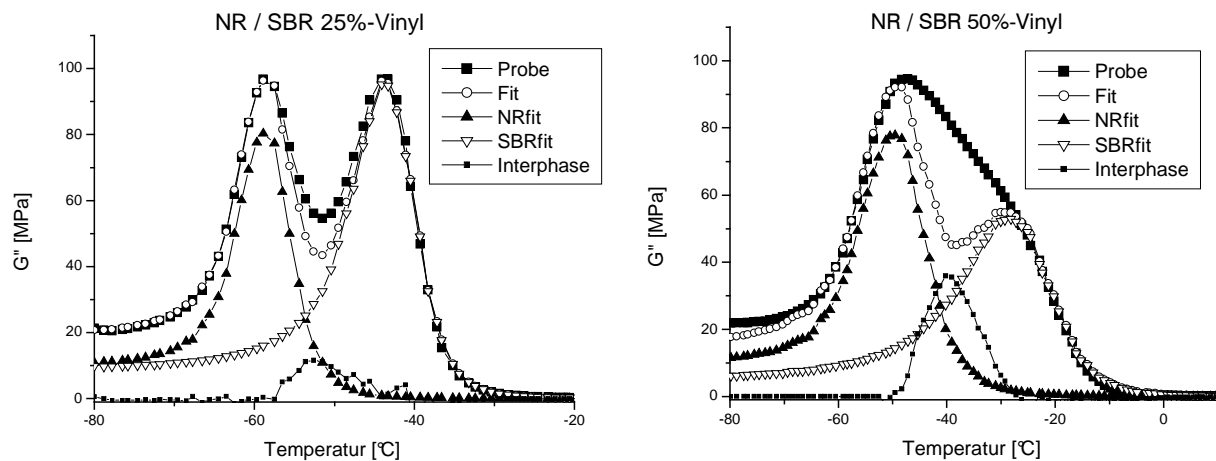


Abb. 6: Berechnung der Interphase nach [32]

Mit einem speziellen Fit-Verfahren wird eine Funktion (Fit) errechnet. Die Differenz der Probenkurve und der Fit-Funktion entspricht dem Interphasensignal (Interphase).

Die Bestimmung lässt erkennen, dass sich die Interphase bei gleichem Verschnittverhältnis signifikant ändert. Bei besserer Verträglichkeit (kleiner Differenz der Löslichkeitsparameter) ist die Domänengröße der einzelnen Phasen kleiner (Abb. 6), und somit wird die Phasengrenzschicht größer, was sich in einer besseren Phasenanbindung bemerkbar macht.

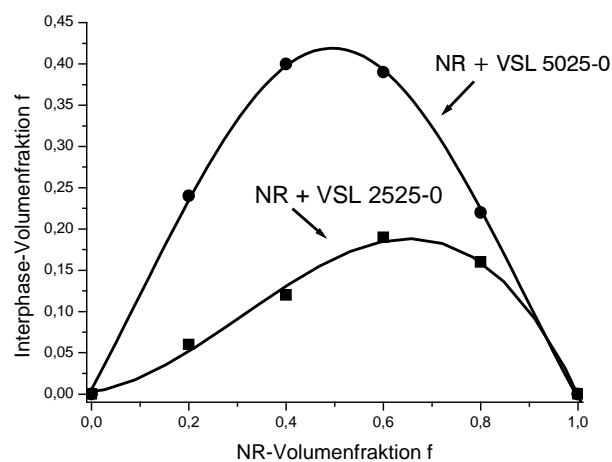


Abb. 7: Volumenbruch der Interphase

Abbildung 7 zeigt eine Abschätzung des Maximums des Interphasen-Signals als Funktion des Volumenbruchs von Naturkautschuk. Scheinbar ist der Verlauf des gefitteten Interphasensignals eines NR/SBR (50% Vinyl) Blends symmetrisch. Das Maximum der Interphase ist genau bei einem Volumenbruch des Naturkautschuks f_{NR} von 0,5.

Wenn der Vinyl-Gehalt des SBR's gesenkt wird, verschiebt sich das Maximum des Interphasen-Signals zu einem höheren Volumenbruch des NR, nämlich f_{NR} von 0,7; außerdem ist die Amplitude des Signals schwächer. Dies kann eine spezifische Änderung der Belegung der Interphase mit den Molekülsegmenten bedeuten, die am besten miteinander wechselwirken können. Dazu muss eine bestimmte Konformationsänderung der Polymerkette vorausgesetzt werden.

Der Einfluss der Mikrostruktur der SBR-Typen ist auch in BR/LSBR-Verschnitten zu sehen. Diese Systeme zeigen nur einen Glasübergang, d. h. der Anteil am Verlustmodul aus den jeweiligen Kautschuken ist nicht mehr erkennbar. Die Polymerverschnitte sind aber nicht perfekt verträglich, da der Blend in der mechanisch-dynamischen Analyse eine große Halbwertsbreite hat und auch Schultern in der Messkurve zu erkennen sind, speziell im SBR mit wenig Vinyl-Einheiten.

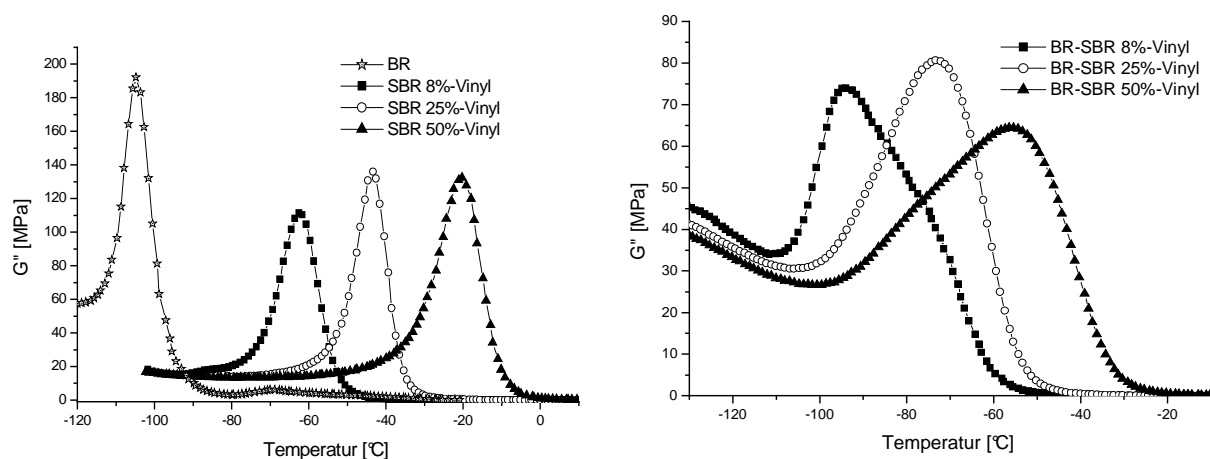


Abb. 8: Dynamisch-mechanische Analyse der Reinkomponenten und des Blends (Verschnittverhältnis BR/SBR 30:70)

Um die Unterschiede der SBR-Typen deutlicher hervorzuheben, wurde auch hier versucht, die Interphase zu errechnen. Die Flächen der Interphase wurden auf die Fläche des BR-SBR (8% Vinyl) Verschnittes normiert.

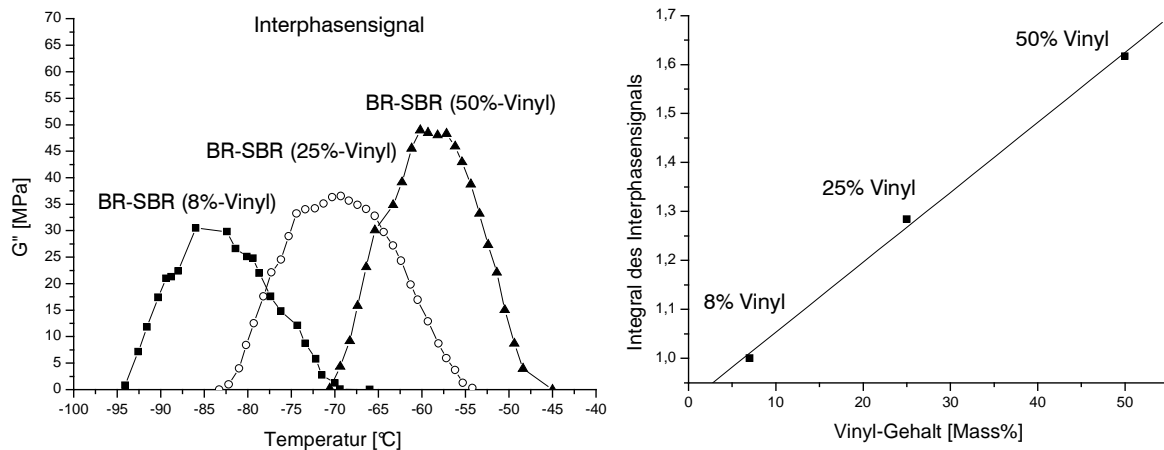


Abb. 9: Größe der Interphase in Abhängigkeit vom Vinyl-Gehalt des SBR's

Bei aller Ungenauigkeit der Methode zur Bestimmung der Interphase (der Fehler wird größer, wenn die Blendsysteme verträglicher werden) ist ein Trend doch klar zu erkennen. Der Vinylgehalt ist in einem deutlichen Maße für die Größe der Interphase verantwortlich und somit auch bestimmend für die Phasenmorphologie und kann als Maß der Verträglichkeit dienen.

3.1.4 Blendsysteme mit Kautschuken unterschiedlicher Löslichkeitsparameter

Eine deutliche Differenz der Löslichkeitsparameter zeigen Verschnitte, die aus unpolarem und polarem Kautschuk, wie z. B. NR- und NBR- Kautschuk bestehen. In diesem Blendsystem ist der Einfluss des NBR-Kautschukes untersucht worden. Hierbei wurden NBR-Typen verwendet, die sich hinsichtlich ihrer Acrylnitrileinheiten (18%, 28%, 34%) unterscheiden.

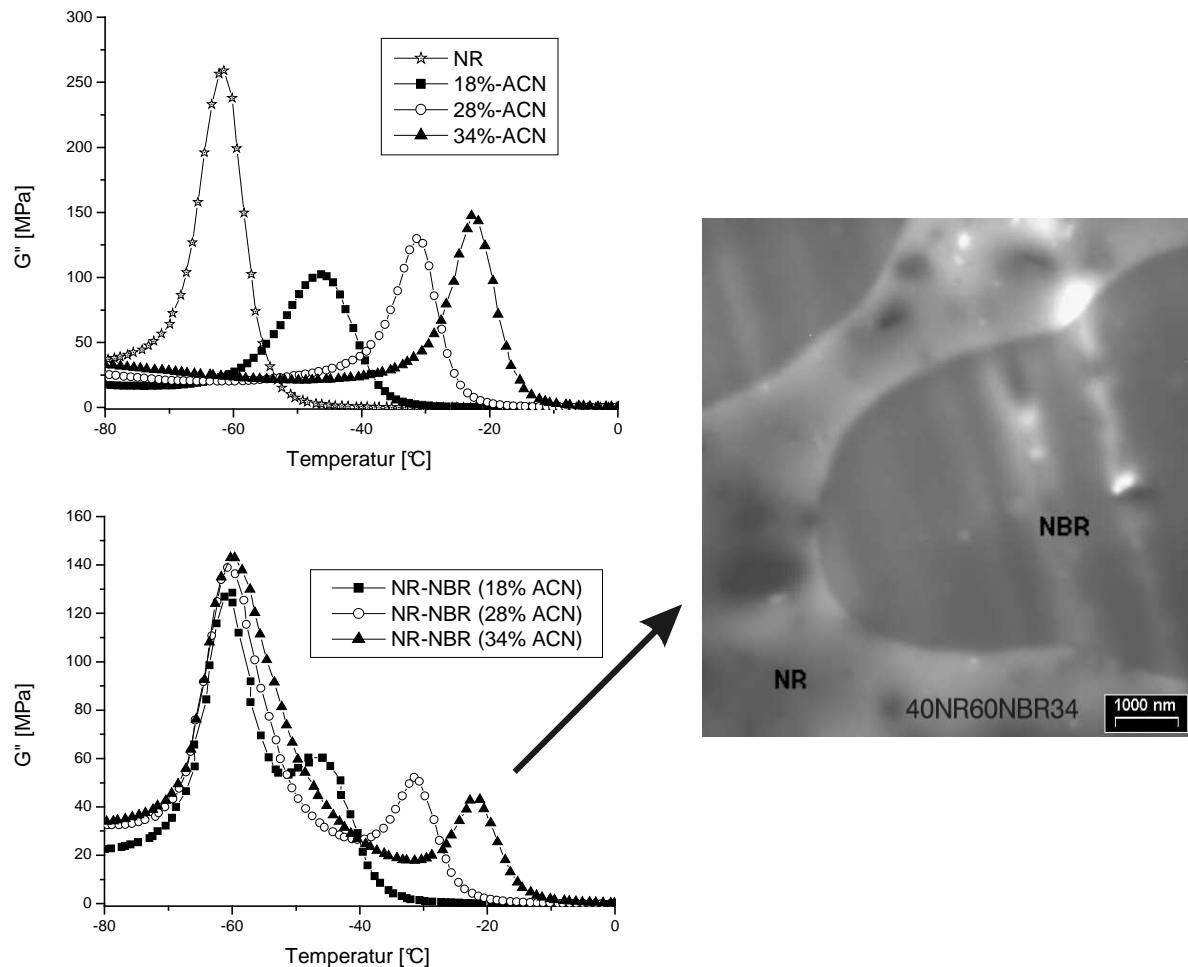


Abb. 10: Phasenmorphologie von Verschnitten aus NR und NBR

Der ACN-Gehalt hat einen signifikanten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur der Kautschuke. Je polarer der Kautschuk ist (ACN-Gehalt), desto höher ist die Glastemperatur.

Wegen des polaren Charakters des Acrylnitrilkautschuks werden im Verschnitt mit einem unpolaren Kautschuk (z. B. NR) zwei getrennte Glasübergänge detektiert, die sich auch hinsichtlich ihrer Lage zu den reinen Kautschuken nicht verändern, d.h. die polaren Acrylnitril-Einheiten bestimmen im Wesentlichen die Phasenmorphologie des Verschnittes.

Die großen Unterschiede der Löslichkeitsparameter sind verantwortlich für die Größe der einzelnen Polymerdomänen. Nur bei Verschnitten mit einem hohen Grad an Unverträglichkeit sind solche scharfen Phasengrenzen und die Ausbildung von sehr großen Domänen der einzelnen Kautschuke zu erkennen.

Ein zweites Beispiel für ein hohes Maß an Unverträglichkeit zeigen Verschnitte aus NR und einem hoch 1,4-cis-BR. Zu sehen ist dies in der dynamisch-mechanischen Analyse sehr deutlich an den einzelnen Glasübergangsstufen der Reinkautschuke im Verschnitt. Das bedeutet, dass die Polymere phasensepariert vorliegen und somit der Blend unverträglich ist. Die Butadienphase zeigt aber einen leichten Anstieg der Glasübergangstemperatur in den unterschiedlichen Blendverhältnissen.

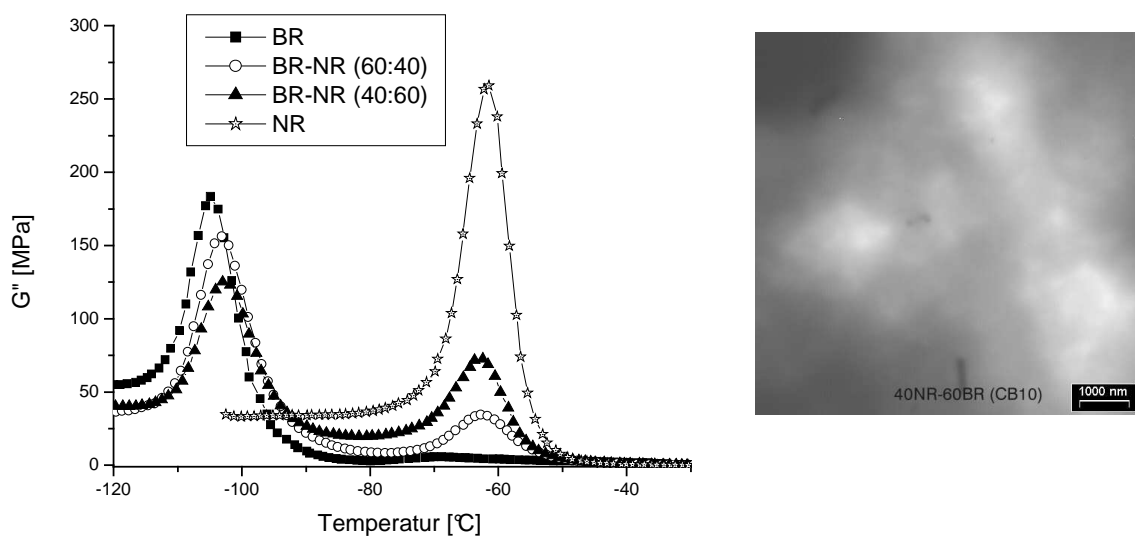


Abb. 11: Phasenmorphologie in einem NR/BR-Blend

In der TEM-Aufnahme ist die helle NR- und die dunkle BR-Phase zu erkennen. Der Kontrast ist aber zu schwach, um eine deutliche Phasengrenze zu sehen. Durch dynamisch-mechanische Analyse kann die Phasenmorphologie in diesem Blendsystem besser interpretiert werden.

Da die Phasenmorphologie und die Ausbildung der Polymerphasen in einem Verschnitt von der Molmasse der Polymere abhängt, war es nun auch interessant, ob unterschiedliche Molmassen von NR die Blendmorphologie beeinflussen können. Aus diesem Grund wurde der Naturkautschuk auf der Walze unter Lufteinwirkung unterschiedlich lange mastiziert (abgebaut). Anschließend wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) die Molmasse bestimmt. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan benutzt. Der nicht abgebaute Naturkautschuk musste vor der Analyse zentrifugiert werden, da er einen Gelanteil enthielt, der die Messung

beeinträchtigt hätte. Das bedeutet aber, dass wahrscheinlich die Molmasse und die Polydispersität von unmastiziertem Naturkautschuk sicherlich höher ist.

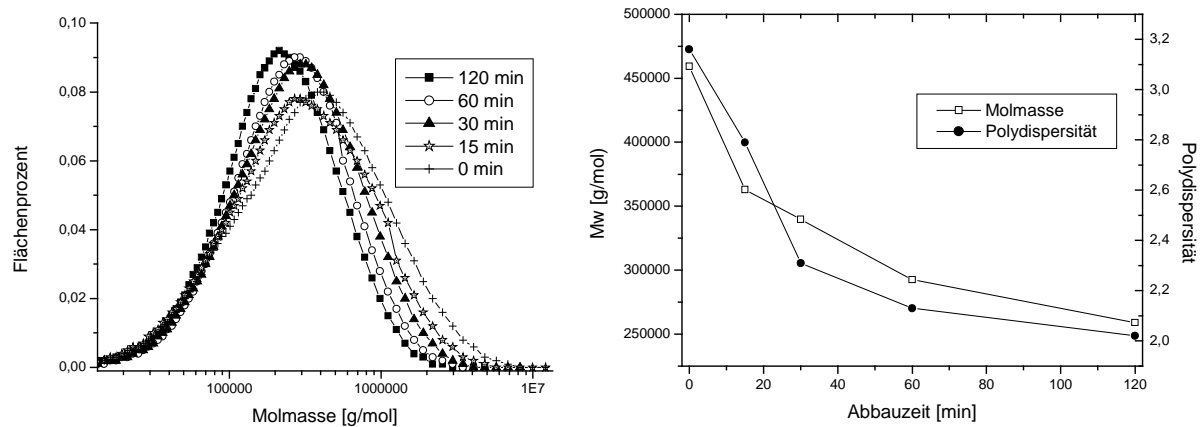


Abb. 12: Einfluß der Abbauzzeit auf die Molmassen- und Polydispersitätsänderung

Nach zwei Stunden hat die Molmasse um fast die Hälfte abgenommen (von 460000g/mol auf 260000g/mol). Ebenfalls wurde die Polydispersität kleiner, was bedeutet, daß zuerst der Kettenbruch bevorzugt durch Spaltung der langen Moleküle in der Kettenmitte eintritt.

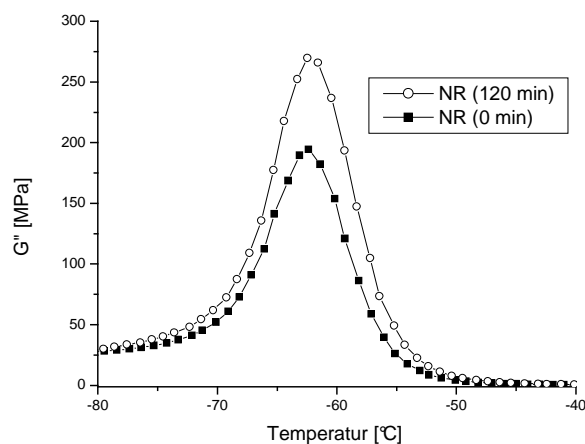


Abb. 13: Einfluß der Abbauzzeit auf den Verlustmodul G''

Die dynamisch-mechanische Analyse der Vulkanisate von abgebautem Naturkautschuk ergibt eine spezifische Erhöhung des Verlustsignals von 30 Prozent. Die erhöhte Energiedissipation in der Glasübergangsregion wird durch die vermehrte Anzahl der freien Kettenenden in abgebautem Naturkautschuk hervorgerufen. Die Kettenenden besitzen eine größere Mobilität als die über mindestens zwei Netzknoten fixierte Hauptkette des Polymers. Dadurch entsteht durch Anlegung einer äußeren Spannung ein zusätzliches Maß an innerer Reibung, was zu mehr Energiedissipation führt.

Diese abgebauten Naturkautschuke sind mit Butadienkautschuk verschnitten worden. Nach zwei Stunden Abbau beträgt die Verlustmodulerhöhung der NR-Phase ebenso wie beim reinen Naturkautschuk (Abb. 13, 14) 30 Prozent. Im Blend wird aber eine leichte Verschiebung der Glasstemperatur der NR-Phase mit Verlängerung der Abbauzeit in Richtung des BR's deutlich. Das bedeutet, dass die Verträglichkeit mit Abnahme der Kettenlänge des Naturkautschuks besser wird. Außerdem bewirken die mobileren Kettenenden einen Tg-shift zu niederen Temperaturen.

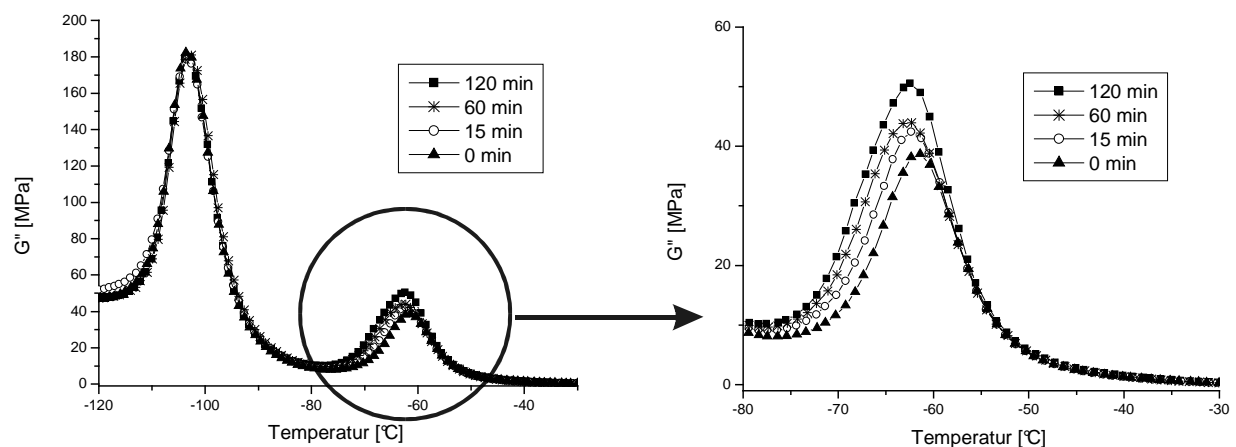


Abb. 14: Einfluss der Abbauzeit auf den Verlustmodul der NR-Phase

Das Maximum des Verlustmoduls der BR-Phase bleibt aber konstant, d.h. die Kettenlänge des Naturkautschuks hat nur einen Einfluss auf den G'' der NR-Phase.

Die weitestgehenden Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an einem NBR/BR-System durchgeführt. Der Blend bestand aus NBR (34%-ACN) und aus BR (1,4-cis-BR).

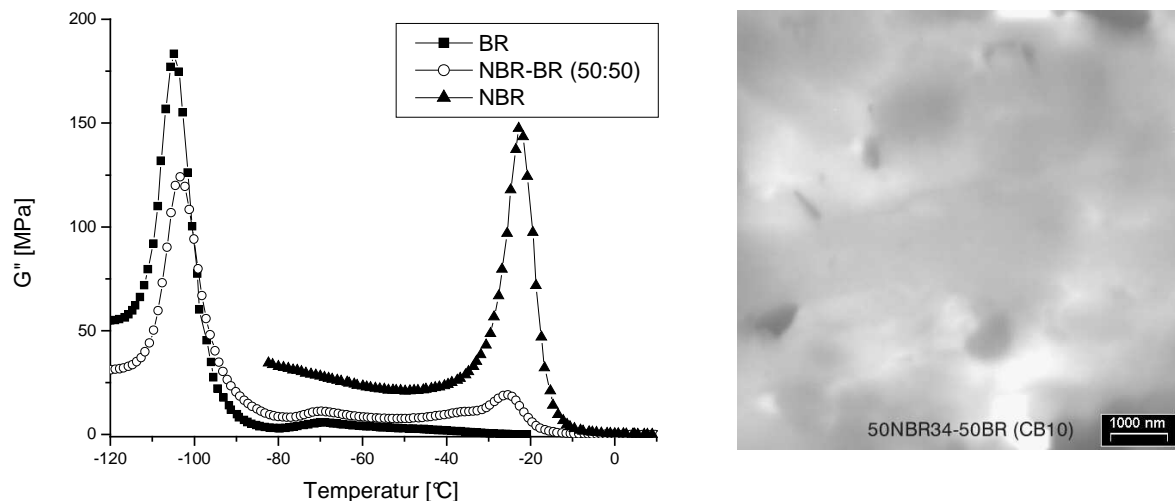


Abb. 15: Phasenmorphologie eines NBR/BR-Blends

Dieses System bietet Vorteile, da der Blend aus einer polaren (NBR) und einer unpolaren (BR) Komponente besteht und somit ein völlig unkompatibles System darstellt¹. Außerdem sind die Glasübergangstemperaturen hinreichend unterschiedlich (NBR -23°C und BR -103°C). Somit sind die Maxima des Verlustmoduls sehr gut getrennt, und es gibt keinen Tg-shift im Blendsystem. In der mechanisch dynamischen Analyse sind die zwei Polymerphasen sehr gut erkennbar, wogegen im Elektronenmikroskop, wegen des schlechten Kontrastes, die Phasen nicht so deutlich zu unterscheiden sind.

¹ Der Fehler der Analyse wird mit steigender Verträglichkeit der Blendkomponente größer. Daher wird ein Blendsystem gewählt, dass hinreichend unverträglich ist.

3.2 Füllstoffe

3.2.1 Herstellung und Charakterisierung von gefällter Kieselsäure

Im Rahmen dieser Arbeit wird fast ausschließlich gefällte Kieselsäure als Füllstoff eingesetzt. Das Geburtsjahr der gefällten Kieselsäuren war das Jahr 1951, als die ersten Versuchsprodukte ähnliche Eigenschaftsbilder der Vulkanisate zeigten wie die bis dahin genutzten pyrogenen Kieselsäuren [33]. Es begann noch im gleichen Jahr die Produktion in Europa; die jährlichen Wachstumsraten werden auf 1-2 % jährlich geschätzt.

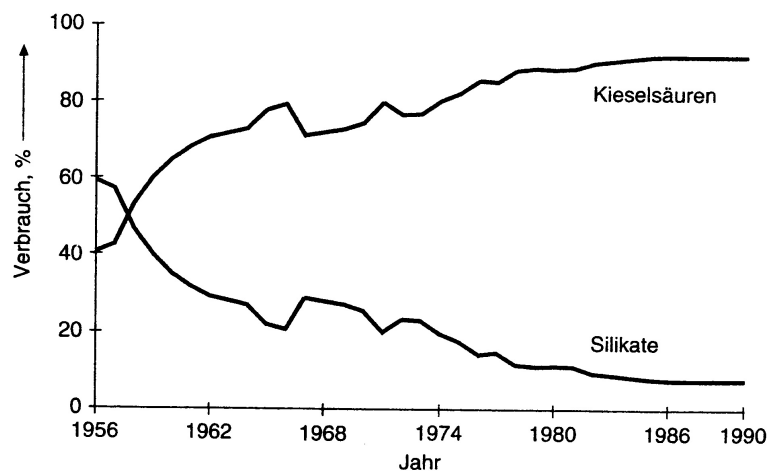


Abb. 16: Verlagerung des prozentualen Verbrauchs von Silikaten zu Kieselsäure

Die Kieselsäure hat die Silikate fast vollständig aus den Anwendungen verdrängt. In Gummianwendungen teilt sich der Anteil der Kieselsäuren wie folgt auf: Schuhsohlen 50 %, Reifen 30 %, technische Artikel 20 %.

In der Welt gibt es einige Kieselsäurehersteller, wobei die Degussa AG mit Abstand der Größte ist. Da sie ebenso Silanproduzent ist, kann die Gummiindustrie mit speziell abgestimmten Kieselsäure-Silansystemen bedient werden

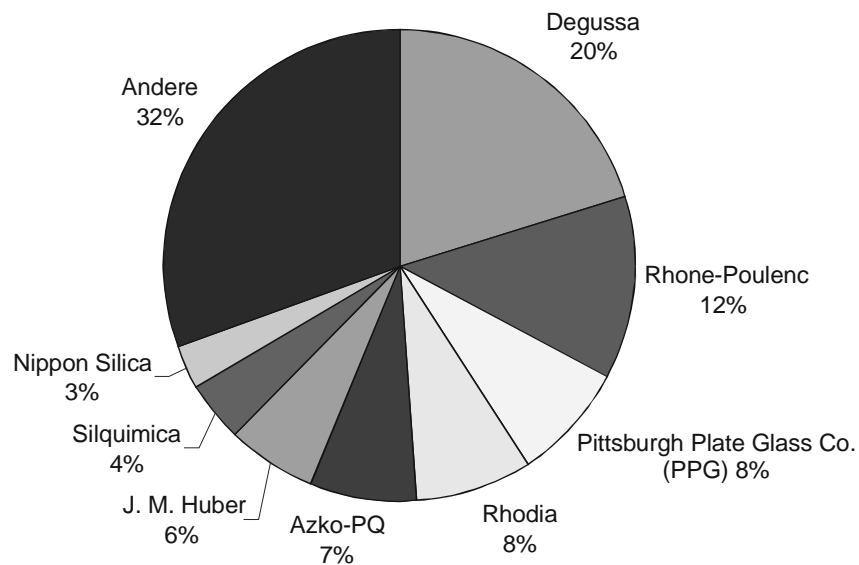


Abb. 17: Kieselsäurehersteller (im Jahr 2000, Angaben Firma Rhodia)

Ausgangsmaterialien der gefällten Kieselsäuren sind Alkalisilikatlösungen hoher Konzentration, vorzugsweise Natronwasserglas und konzentrierte Säuren, z. B. Schwefelsäure (Gl. 8) [34].

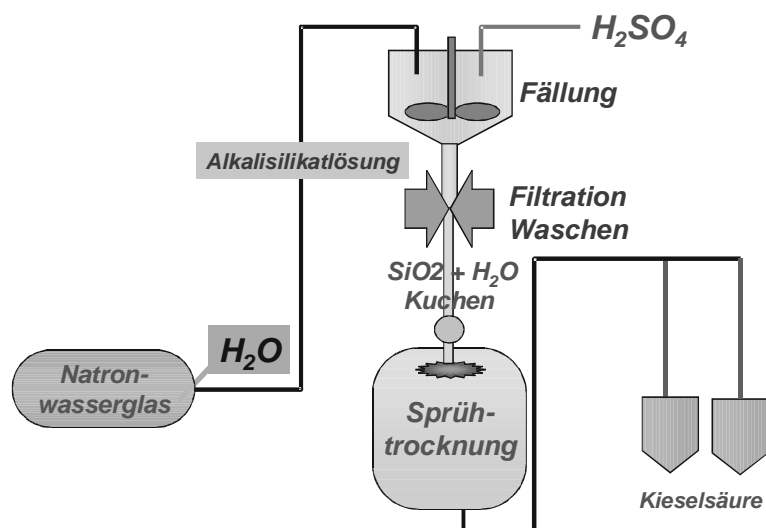


Abb. 18: Vereinfachte Darstellung der Kieselsäureherstellung (Angaben Firma Rhodia)

Als Produkt entsteht amorphes Siliziumdioxid sowie Natriumsulfat, das später ausgewaschen wird, und Wasser als Nebenprodukte. Da die Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, ist die Steuerung sehr wichtig, um gewünschte Eigenschaften der sich abscheidenden Kieselsäure einzustellen. Maßgebend für die Struktur und die Oberfläche sowie die Dispergierbarkeit sind die Fällbedingungen: Temperatur, Fälldauer, Elektrolytkonzentration und pH-Wert.

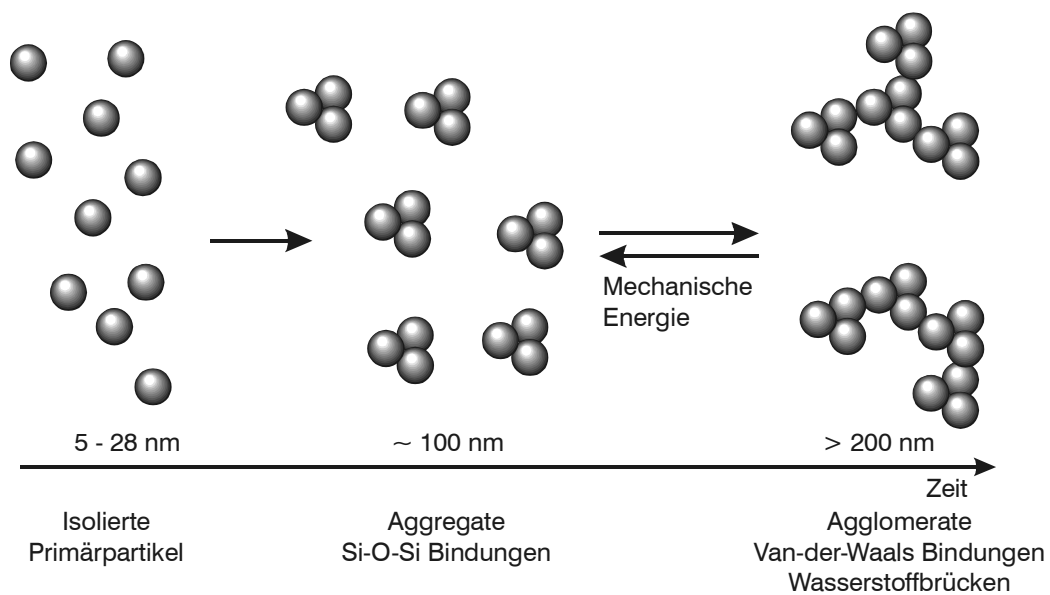


Abb. 19: Partikelbildung während der Fällung nach [13]

Die Primärpartikel der gebildeten Kieselsäure liegen im Partikelbildungsprozess anfangs separiert vor. Im Verlauf des Partikelwachstums treffen jedoch Primärpartikel aufeinander und werden beim weiteren Wachstum durch chemische Bindungen fest miteinander verbunden. Die daraus resultierenden kleinsten frei vorliegenden Partikel werden Aggregat genannt. Die Konzentration und Größe (bis zu 100 nm) nimmt mit der Zeit zu, bis durch Zusammenstöße der Aggregate schließlich Agglomerate (Cluster) gebildet werden (Abb. 19). Die relativ schwache Wechselwirkung der Aggregate untereinander ermöglicht ein mechanisches Zerstören der Agglomerate, z.B. während des Einarbeitens des Füllstoffs in ein Polymer. Der Durchmesser der Aggregate bzw. Agglomerate ergibt sich aus der Größe und Anzahl der enthaltenen Primärpartikel.

Ein wichtiger Prozessschritt der Herstellung ist die Trocknung. Durch die Dauer, Temperatur und Trocknertyp kann die Struktur, Dispergierbarkeit und Oberflächenaktivität sowie der Wassergehalt und die Partikelverteilung eingestellt werden. Unter Struktur versteht man das Ausmaß der Primärteilchenagglomeration [35-38]. Die getrocknete pulverförmige Kieselsäure setzt sich nach dem Trocknen aus etwa 86 bis 88 % SiO_2 , 12 bis 14 % H_2O , Salzen und Metalloxidbeimengungen zusammen [39].

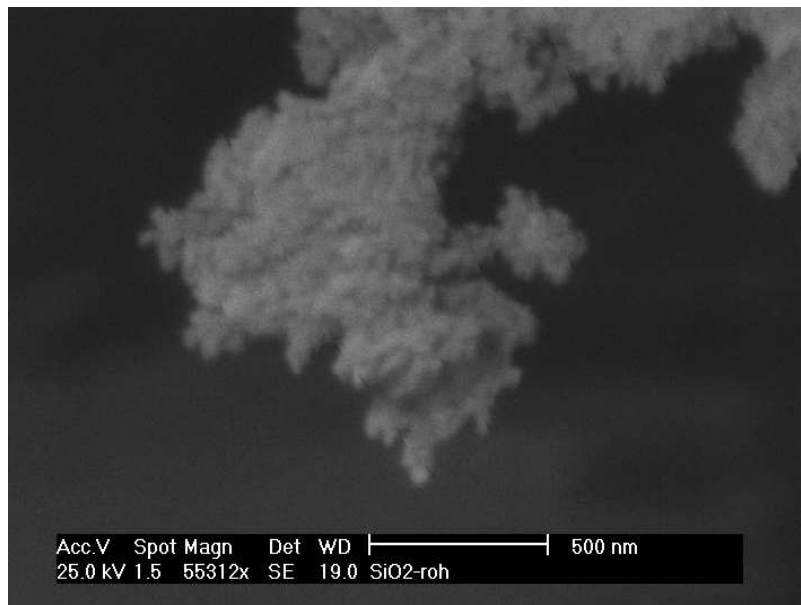


Abb. 20: Agglomeratstruktur der Kieselsäure Ultrasil 7000GR (REM-Aufnahme)

Bei der Charakterisierung der Kieselsäuren werden in Anlehnung an die Ruße die gebräuchlichen Prüfmethoden angewendet. Über N_2 - (BET) bzw. CTAB-Adsorption (Hexadecyltrimethylammoniumbromid) kann die zugängliche Oberfläche für diese Moleküle gemessen werden.

Bei verschiedenen BET- und CTAB-Oberflächen ist davon auszugehen, daß die Kieselsäure viele Mikroporen ($< 2 \text{ nm}$) besitzt, in die das viel größere Hexadecyltrimethylammoniumbromid-Molekül nicht eindringen kann. Die Hg-Porosimetrie ist eine sehr gute Methode, um diese Porengrößen und Porengrößenverteilungen durch Einpressen von Quecksilber zu bestimmen.

Tabelle 1: Gebräuchliche Prüfmethode gefällter Kieselsäuren

Prüfmethode	Einheit	Norm
CTAB-Oberfläche	m ² /g	ISO DIS 5794/1 DAM 2
BET-Oberfläche	m ² /g	
Leitfähigkeit	μS/cm	ISO 787/14
Stampfdichte	g/l	ISO 787/18
Sulfatgehalt	%	-
Chloridgehalt	ppm	-
DBP-Adsorption	cm ³ /100 g	ASTM D 1208 / D 2414
Hg-Porosimetrie	cm ³ /g	DIN 66133

Die DBP-Zahl wird wie bei den Rußen als Aussage über die Struktur genutzt und ist inzwischen auch in der Analyse der Kieselsäuren weit verbreitet. Da eine sehr gute Dispersion der Füllstoffe mit erhöhten gummitechnischen Eigenschaften korreliert, wird in letzter Zeit immer öfter auf die Messung des Leervolumens zurückgegriffen. Für eine gute Dispersion muss zu Anfang des Mischprozesses das Polymer in die Hohlräume der Kieselsäure penetrieren. Bis zu diesem Zeitpunkt sollte kein Strukturabbau durch die hohen Scherkräfte erfolgen. Erst nach dem Eindringen des Polymers in die Kavitäten des Füllstoffs soll die Deagglomeration und Dispergierung stattfinden.

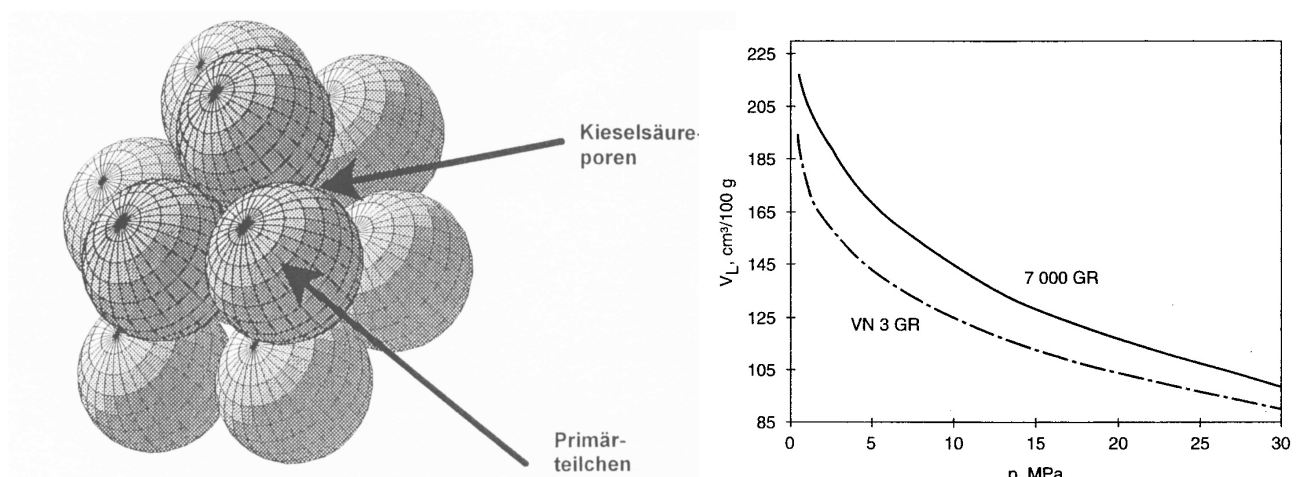


Abb. 21: Bestimmung des Leervolumens [40]

Diese Erkenntnisse forcierte die Entwicklung von hoch dispergierbaren Kieselsäuren (HD-Kieselsäure, z. B. Ultrasil 7000 GR). Ein Vergleich mit konventioneller Kieselsäure VN3 (Abb. 21) zeigt eine deutlich verbesserte Strukturstabilität bei Anlegung einer äußeren Kraft. Die HD-Kieselsäuren werden wegen ihrer guten Dispergierbarkeit vor allem in dynamisch beanspruchten Gummiprodukten verwendet.

Die Charakterisierung der Oberflächenaktivität, d. h. die Bestimmung der freien Silanolgruppen, ist bisher nicht standardisiert, und die absoluten Ergebnisse der Bestimmungsmethoden sind untereinander nicht vergleichbar, da freie Silanolgruppen unterschiedlicher Aktivität vorliegen. Auch wird die Bestimmung durch gebundenes Wasser auf der Kieselsäureoberfläche erschwert [41].

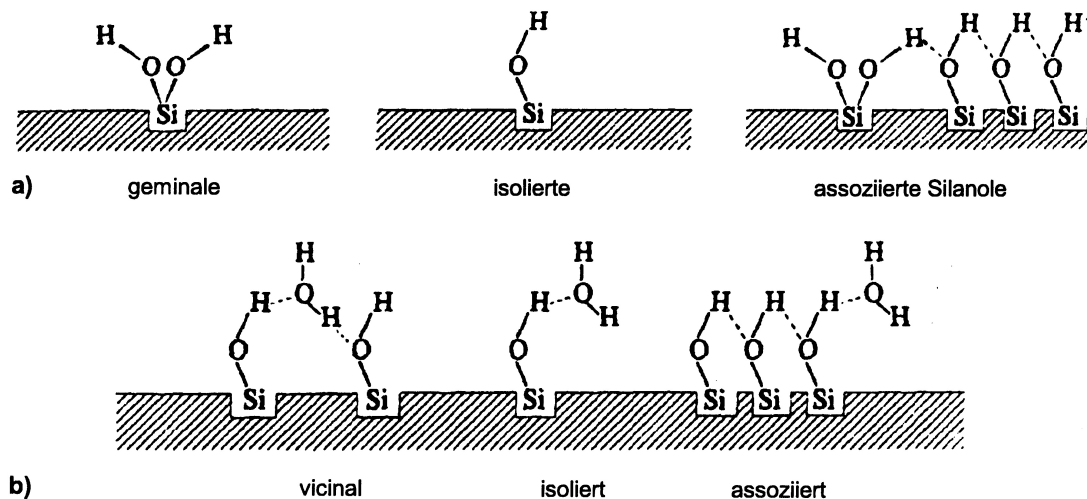


Abb. 22: Schematische Darstellung der Kieselsäureoberfläche [42]

a) Silanolgruppen

b) assoziiertes Wasser

Durch Umsetzung der Kieselsäure mit LiAlH_4 kann z. B. der entstehende Wasserstoff bestimmt und somit die zugänglichen OH-Gruppen gemessen werden.

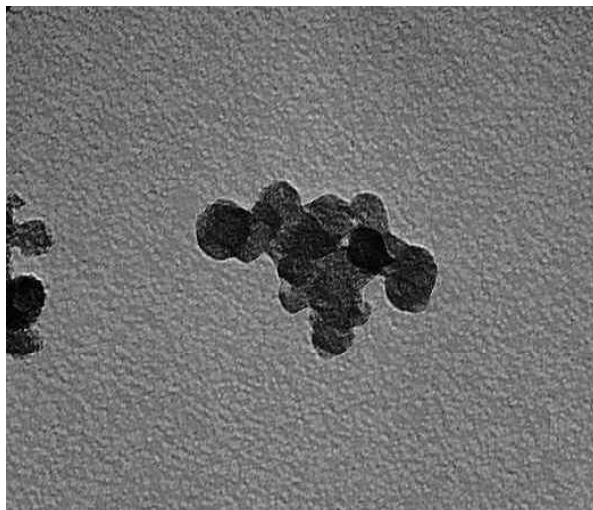
Die Methode der Wahl ist die Bestimmung der Silanolgruppendichte nach SEARS² [34]. Vereinfacht wird hier eine Kieselsäuresuspension mit 0,1 N NaOH gegen den Neutralpunkt titriert. Die SEARS-Zahl X ist eine Angabe zum Verbrauch an

² Die SEARS-Zahl wird in dieser Arbeit als Maß für die Oberflächenpolarität von Kieselsäuren benutzt.

Natronlauge (X ml NaOH / 5 g Silica). In dieser Arbeit wird als Angabe der Silanolgruppendichte der Kieselsäuren immer die SEARS-Zahl benutzt.

3.2.2 Vergleich von Ruß und Kieselsäure

Mengenmäßig die größte industriell hergestellte Füllstoffklasse ist die der Ruße (überwiegend Furnace Ruße mit 96 %), gefolgt von den Kieselsäuren, die als gefällte oder pyrogene Kieselsäuren in letzter Zeit zu beachtlichen Wachstumsraten gelangt sind [43]. Die geometrische sowie die chemische Struktur (Partikelgröße, Oberflächenaktivität und Struktur) sind die Hauptunterscheidungskriterien der Füllstoffe. Diese können durch das Herstellungsverfahren, aber nicht unabhängig voneinander eingestellt werden [13].



Ruß N110



Kieselsäure Ultrasil 7000GR

Abb. 23: Aggregatgröße unterschiedlicher Füllstoffe, TEM-Aufnahmen [44]

Da sich während der Herstellung der Füllstoffe die entstehenden Primärpartikel zu größeren Aggregaten und Agglomeraten zusammenlagern, hängt z. B. die Struktur der entstehenden Agglomerate eng mit der Partikelgröße zusammen [34, 45]. Während des Mischens werden die Agglomerate zu den kleineren Aggregaten abgebaut. Die Oberflächenaktivität der Furnace-Ruße ist im Vergleich zu den gefällten Kieselsäuren deutlich geringer, die Primärpartikel sind aber größer.

Während sich auf der Oberfläche der Kieselsäure eine Vielzahl von polaren Silanolgruppen (—Si—OH) befinden, sind auf der Rußoberfläche nur wenige polare Gruppen vorhanden³ [46]. Das Ausmaß der von den Füllstoffen bewirkten Verstärkung, wie z. B. die Erhöhung der Bruchspannung und der Abriebfestigkeit, hängt von der morphologischen Beschaffenheit und Größe der Füllstoffteilchen wie auch vom Wechselwirkungspotential der Füllstoffoberfläche ab.

Grob kann die Einteilung in inaktive und aktive Füllstoffe erfolgen, d. h. große Partikelgröße bzw. sehr kleine Partikelgröße. Nennenswerte Verstärkung besitzen Füllstoffe, wenn ihre mittlere Partikelgröße zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und 20 nm liegt [47] bzw. ihre spezifische Oberfläche einen Wert zwischen $6\text{ m}^2/\text{cm}^3$ und $400\text{ m}^2/\text{cm}^3$ aufweist. Oberhalb einer kritischen Partikelgröße erfolgt keine Verstärkung. Ebenso ist der Einsatz sehr kleiner Partikel durch die Dispergierbarkeit in den Kautschuk sowie durch die Verarbeitbarkeit eingeschränkt. Prinzipiell ist festzustellen, dass mit kleineren Füllstoffpartikeln die Kautschuk-Füllstoff-Grenzfläche steigt und somit die Phasenanbindung pro Volumeneinheit wesentlich erhöht wird.

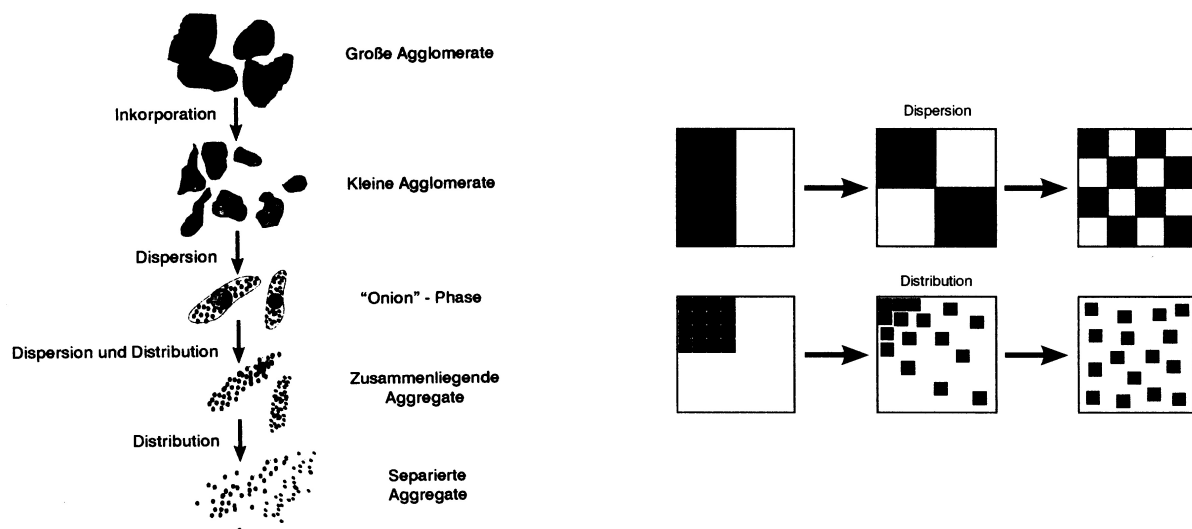


Abb. 24: Verteilung und Dispergierung von Füllstoffen während des Mischvorgangs [48]

³ Carboxyl-, Aldehyd-, Ether-, Quinongruppen, etc.

Der Verlauf des Mischprozesses läßt sich grob in folgende Einzelphasen unterteilen [49]:

1. Plastifizierung des Kautschuks
2. Verdichten und Aufbrechen des Füllstoffes
3. Inkorporation des Füllstoffes
4. Dispersives und distributives Mischen

Während des Mischens werden die großen Agglomerate zu Aggregaten abgebaut und in der Kautschukmatrix verteilt (Abb. 24). Dieser Vorgang ist zu Beginn mit einem starken Viskositätsanstieg verbunden, da der Kautschuk in den Hohlräumen des Füllstoffs eingeschlossen wird und somit der effektive Füllstoffvolumenbruch steigt [50]. Im weiteren Verlauf sinkt die Viskosität durch Agglomeratabbau, hervorgerufen durch sehr hohe Scherkräfte. Der eingeschlossene Kautschuk wird wieder freigesetzt und führt zur Abnahme der Viskosität.

Die Qualität einer Mischung, bei einer vergleichbaren Struktur und Partikelgröße der Füllstoffe, hängt im Wesentlichen von Dispersion und Verteilung in den diskreten Polymerphasen sowie der Mischgüte ab. Sie wird entscheidend durch komplexe Wechselwirkungen an der Grenzfläche Füllstoff-Kautschuk sowie der Füllstoffpartikel untereinander beeinflusst.

Die Effizienz zur Ausbildung einer großen Kautschuk-Füllstoff-Grenzfläche hängt von einer Bilanz gegensätzlicher Wechselwirkungen ab. Zum einen muss die Kautschuk-Füllstoff- und zum anderen die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung betrachtet werden. Eine gute Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung begünstigt die Reagglomeration der Partikel, vermindert so die Kautschuk-Füllstoff-Grenzfläche und führt zur Ausbildung von Füllstoffnetzwerken (Kap. 3.3.1.2).

3.2.3 Dispersion von Füllstoffen

Die Dispersion von Füllstoffen in einer Kautschukmatrix ist von besonderer Bedeutung, da sie sehr gut mit mechanischen Kennwerten der Vulkanisate korreliert [51-54]. Unter dem Begriff Dispersion wird der Abbau von agglomerierten Teilchen

zu mikroskopischen Einheiten verstanden⁴. Die Grenzfläche zwischen den Partikeln und der Kautschukmatrix wächst exponentiell mit der Abnahme des Durchmessers der Füllstoffkörnchen an. Eine gute Dispersion macht sich in der Mischung durch Abnahme der Moduli und der Mischungsviskositäten bemerkbar [55-57]. Die Dispersion der Füllstoffe strebt während des Mischens in Abhängigkeit der eingetragenen Energie und der Mischzeit gegen einen oberen Grenzwert [58, 59]. Der Prozess ist abgeschlossen, wenn die zum Zerteilen der Agglomerate benötigten Kräfte und die Interpartikelwechselwirkung, die der Dispersion entgegenwirkt, im Gleichgewicht sind. Bei Einsatz von Kieselsäure ist die Interpartikelwechselwirkung viel größer als bei Rußen. Der Dispersionsvorgang wird durch die hohe Oberflächenpolarität der Kieselsäure extrem erschwert. Außerdem führen Bedingungen, die die Viskosität der Mischung herabsetzen, wie z. B. der Einsatz von Weichmachern und eine Temperaturerhöhung, zu einer Verschlechterung der Dispersion, weil die spezifisch eingetragene Energie geringer wird [58, 60, 61].

Die Charakterisierung des Dispersionszustandes kann unter Zuhilfenahme verschiedenster Methoden erfolgen. Bereits 1956 wurde durch lichtoptische Transmissionsmikroskopie die Füllstoffdispersion an Dünnschnitten untersucht [62]. Dabei wurde die von undispergierten Rußteilchen bedeckte Fläche ermittelt. Diese Messungen bildeten die Grundlage für eine ASTM-Norm [63]. MEDALIA führte 1967 eine Erweiterung der Methode ein, indem er berücksichtigte, dass die Agglomerate nicht vollständig aus Ruß bestehen, sondern auch von immobilisiertem Kautschuk bedeckt sind [50, 64].

Eine neuere und einfache Methode zur Dispersionsbestimmung ist das Dispersions-Index-Analyse-System (DIAS) [65-67]. Bei dieser Methode handelt es sich um ein auflichtmikroskopisches Verfahren zur Untersuchung von Glanzschnitten, die auf einfache Weise mit handelsüblichen Rasierklingen an Vulkanisaten und Mischungen hergestellt werden. Durch den Schnitt werden Füllstoffagglomerate herausgerissen bzw. verbleiben im Vulkanisat. Durch senkrechte Beleuchtung wird das Licht an den entstandenen Vertiefungen oder Erhöhungen gestreut und erscheint im Bild als dunkle Fläche. Alle anderen Partikel, die das Licht nicht streuen, gelten als dispergiert. Die dunklen Flächenanteile werden zur Auswertung des

⁴ Die Dispersion dient in der industriellen Fertigung als Maß zur Beurteilung der Mischgüte

Dispersionskoeffizienten herangezogen (Kap. 5.2.5). Die in dieser Arbeit angegebenen Dispersionskoeffizienten wurden mit dieser Methode bestimmt.

Ein Nachteil der lichtoptischen Methoden ist, dass man für sehr kleine Partikel keine Informationen über ihren Dispersionszustand erhält. Somit kommen sie nur zur Beurteilung der Makrodispersion zum Einsatz, was aber in den meisten Fällen ausreicht.

Zur Betrachtung der Mikrodispersion auf kleineren Längenskalen müssen daher andere Methoden zur Anwendung kommen. Hierzu zählt z. B. die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS) oder elektronenoptische Methoden.

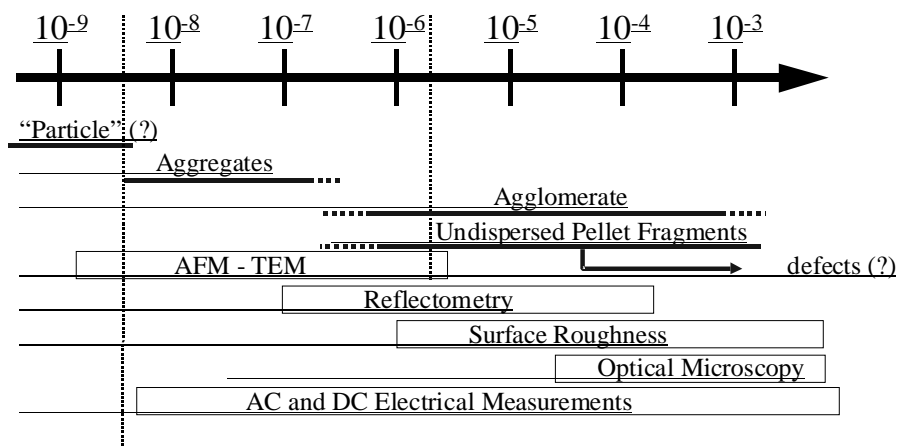


Abb. 25: Vergleich der Messbereiche der Dispersion in Abhängigkeit der Partikelgröße für unterschiedliche Methoden [68]

Die Beurteilung der Mikrodispersion mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) ist eine sehr aufwendige Methode. Hierzu müssen Ultramikrotomschnitte angefertigt und anschließend die Aggregate hinsichtlich ihrer charakteristischen Größenabmessungen ausgewertet werden [59, 69-71]. Eine Beurteilung der Makro- sowie der Mikrodispersion kann aber auch über elektrische Messungen unter Verwendung von Gleich- bzw. Wechselstrom von elektrischen Leitfähigkeiten erfolgen. Wenn eine elektrische Leitfähigkeit vorausgesetzt ist, kann der spezifische Durchgangswiderstand, z. B. bei Verwendung von Rußen als Füllstoff, als Maß für den Dispersionszustand dienen [72, 73].

Leitfähigkeitsmessungen sind für die Beurteilung des Dispersionszustandes für kiesel säuregefüllte Vulkanisate nicht optimal, da Kautschuk und Kiesel säure schlechte elektrische Leiter sind.

3.2.4 Silan-Technologie

Die Anwendungen für Kiesel säure als Füllstoff waren in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts auf die Schuhsohlenindustrie beschränkt. Der hohe Rohölpreis Anfang 1970 war der Grund, um Anstrengungen zu unternehmen, Ruß durch Kiesel säure zu ersetzen [74]. Aber erst mit der Entwicklung von bifunktionellen Organosilanen bestand nun die Möglichkeit, Kautschuk und die dazu unverträgliche Kiesel säure über kovalente Bindungen miteinander zu verknüpfen [75-78].

Das Potential der gefüllten Kiesel säuren hat die Firma Metzeler schon vor 30 Jahren erkannt und hochaktive Kiesel säure in Verbindung mit einem Kiesel säureaktivator im Reifensektor eingesetzt [79, 80]. Dieses Produkt ist als „blauer Reifen“ in die Literatur eingegangen. Es zeigte sich, dass dieser Reifen deutliche Vorteile im Nassrutschverhalten sowie im Rollwiderstand hatte. Aber mit diesen Eigenschaftsvorteilen gingen Nachteile in der Mischungsherstellung einher, die dazu führten, dass die Produktion im Jahre 1976 eingestellt wurde [81].

Die Reaktion von Kiesel säure mit dem Kiesel säureaktivator ist sehr komplex und bedarf mehrerer Mischstufen, sodass sich auch die Maschinenteknik weiterentwickeln musste. Erst ein Patent von Michelin konnte der Kiesel säure in Verbindung mit einem Aktivator und einem speziell entwickelten L-SBR zum Markterfolg verhelfen [82, 83]. Dieses als „grüne Reifen“ bekannte Produkt konnte nun endlich die Vorzüge der Kiesel säure gegenüber Ruß deutlich herausstellen. Ein niedriger Rollwiderstand [84, 85] sowie sehr gute Nass- bzw. Wintereigenschaften [86] gepaart mit einem vergleichbaren Abriebwiderstand gegenüber den bis dahin eingesetzten Rußen überzeugte. Die Reduzierung des Rollwiderstandes um 20% spiegelt sich in einem geringeren Kraftstoffverbrauch wider [87]. Diese Technologie führte demzufolge auch zu einer Reduzierung der Abgasemissionen und hat die Furnace-Ruße fast vollständig aus dem Erstausrüstermarkt für PKW-Reifen verdrängt.

3.2.4.1 Problematik der Kieselsäure-Silan-Mischungen

Nach derzeitigem Stand in der industriellen Fertigung von kieselensäurehaltigen Mischungen wird die Silanisierung in-situ in einem dreistufigen Mischverfahren durchgeführt. Infolge der während des Mischprozesses ablaufenden chemischen Reaktionen dient der Innenmischer durch den Einsatz des bifunktionellen Kopplungsmittels Silan als chemisches Reaktionsgefäß, in dem eine präzise Prozessführung (Temperatur und Zeit) erforderlich ist. Es ist bekannt, dass die Silanisierungsreaktion am besten bei einer Mischungstemperatur zwischen 145 °C und 155 °C verläuft. Aus diesem Grund muss eine optimale Temperatur während des Mischvorgangs eingehalten werden. Bei Unterschreiten erfolgt keine Reaktion oder nur mit geringen Ausbeuten, wogegen bei Überschreiten eine Reaktion der Sulfankette des Silans mit dem Kautschuk stattfindet. Diese wird auch als Anvernetzung bezeichnet und führt im Endprodukt zu deutlich schlechteren Eigenschaften [88].

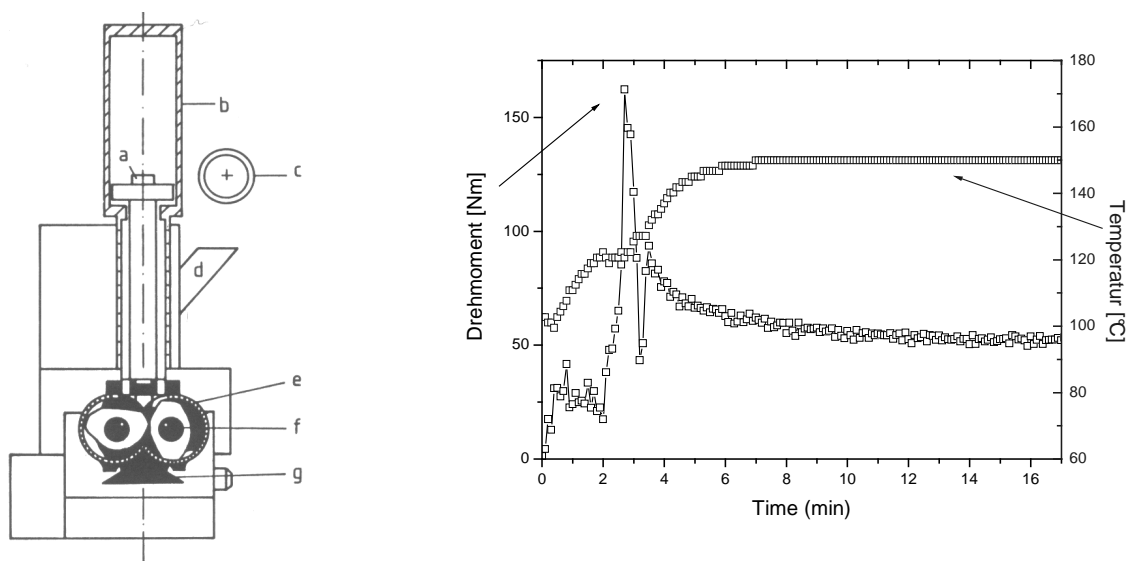


Abb. 26: Optimale Temperaturentwicklung in Abhängigkeit der Mischzeit

Wegen ihrer sehr geringen Partikelgröße und hohen spezifischen Oberfläche macht das Einmischen von Kieselsäure in Kautschuk mit Hilfe der üblichen mechanischen Mischverfahren einige Schwierigkeiten [89, 90]. Durch einen sehr starken Viskositätsanstieg beim Benetzen der Kieselsäure durch die Kautschukmatrix steigt

die Temperatur sehr schnell an und kann wegen der kleinen Kühlfläche des Innenmischers nicht im geforderten Temperaturbereich gehalten werden (Abb. 26). Aus diesem Grund wird das Mischverfahren in drei Stufen unterteilt. Die Stufen sind zeitlich durch mindestens 24stündige Zwischenlagerung der Mischung verschoben.

1. Einmischen sämtlicher Mischungsbestandteile, Beginn der Silanisierung
2. Dispergierung und Verteilung der Füllstoffe, Abschluss der Silanisierung
3. Einmischen der Vernetzungschemikalien

Insgesamt betrachtet ist die Herstellung von kieselensäurehaltigen Mischungen kompliziert, technisch aufwendig und kostenintensiv. In letzter Zeit sind einige Verbesserungsvorschläge in der Literatur diskutiert worden.

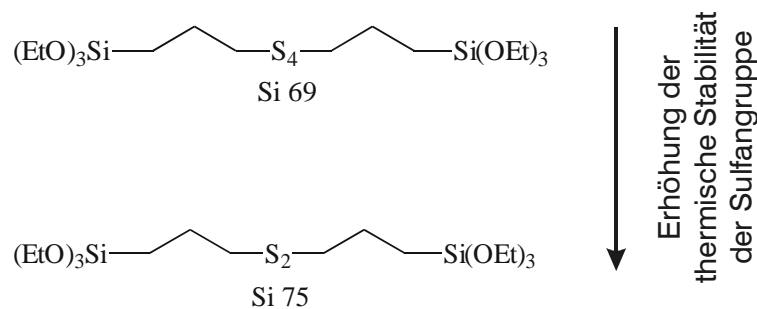


Abb. 27: Thermische Stabilität der Sulfangruppen

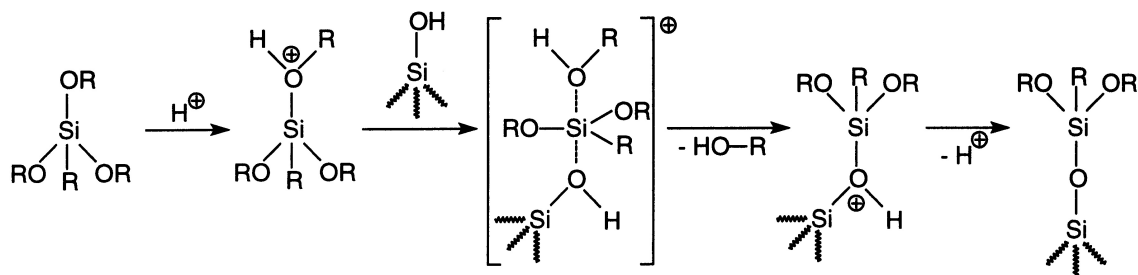
Zum einen kann der Austausch des bis heute am meisten genutzten Silans Si69 gegen Silan Si75 eine höhere Mischungstemperatur (bis 170°C) zulassen, da die Disulfan-Gruppe gegenüber der Tetrasulfan-Gruppe eine höhere Temperaturstabilität aufweist und somit eine erhöhte Prozesssicherheit gewährleisten kann [91]. Zum anderen wird der Einsatz von kieselensäurehaltigen Pulverkautschuken vorgeschlagen, die über sehr gute Dispersionseigenschaften verfügen [92, 93]. Über den Herstellungsprozess werden Kautschuk, Kieselsäure und Silan miteinander verbunden. Während der Trocknung findet die Silanisierungsreaktion unter kontrolliertem Abzug von Ethanol statt. Dieser Weg könnte die Herstellung von Mischungen drastisch vereinfachen und er bietet Möglichkeiten für ein einstufiges, kontinuierliches, zeit- und kostensparendes

Mischverfahren. Die industrielle Umsetzung dieses Mischverfahrens befindet sich derzeit in der Entwicklung [94].

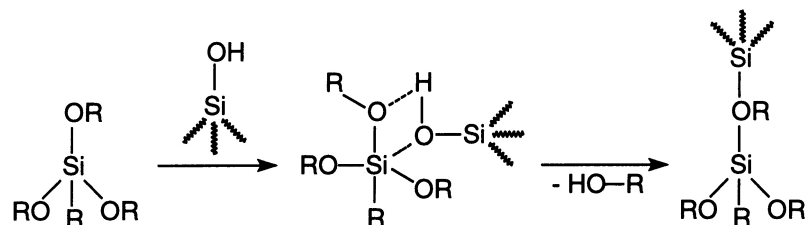
3.2.5 Silanisierung

3.2.5.1 Reaktionsmodell

Als Silanisierung versteht man die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen der Kieselsäure und dem Silan. Anfänglich betrachtete man diese Reaktion als relativ einfach überschaubar, die unter Abspaltung von Ethanol zu Siloxanbindungen führt [88, 95]. Neuere Erkenntnisse belegen, unter Zuhilfenahme von modernen Analysemethoden, dass eine Vielzahl von parallel ablaufenden Reaktionen stattfinden. Hierbei wird von einer bimolekularen (S_N2) oder inneren (S_Ni) nukleophilen Substitution ausgegangen [96, 97].



a.)



b.)

Abb. 28: Reaktionsmodell der Silanisierungsreaktion

- a.) Bimolekulare nucleophile Substitution (S_N2)
- b.) Nucleophile innere Substitution (S_Ni)

Die Anbindung des Silans an die Kieselsäure wird formal in zwei Hauptreaktionen unterschieden. Diese werden als Primär- bzw. Sekundärreaktion bezeichnet [98-100].

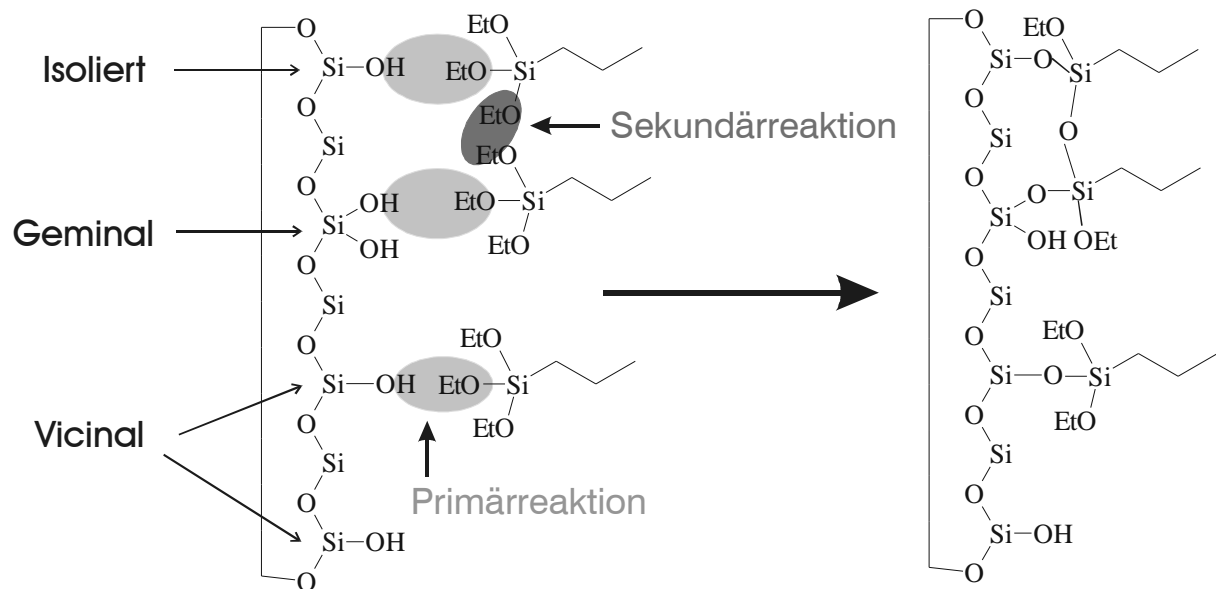


Abb. 29: Reaktionsmodell der Silanisierungsreaktion

Die Primärreaktion ist die direkte Kondensationsreaktion der Ethoxy-Gruppen des Silans unter Ethanolabspaltung mit der Kieselsäure. Es zeigt sich, dass Bedingungen, die die Hydrolyse des Silans begünstigen, wie z.B. Feuchtigkeitsgehalt und pH-Wert der Kieselsäure, zu einer Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit führen. Unter der Sekundärreaktion versteht man die Kondensationsreaktion bereits auf der Kieselsäure gebundener Silan-Moleküle. Der Unterschied zur Primärreaktion ist ein aus mechanistischen Gründen vorangeschalteter Hydrolyseschritt sowie die deutlich langsamere Kinetik der Reaktion [14, 101, 102].

3.2.5.2 Gezielte Silanisierung von Kieselsäure

Als Ausgangskieselsäure wird Ultrasil 7000GR (mit den Kenngrößen: Spezifische Oberfläche CTAB = 160 m²/g und BET = 175m²/g; Trocknungsverlust = 6,5%, Searszahl 15 und pH-Wert = 6,8) eingesetzt. Diese zeichnet sich durch ein besseres Dispersionsverhalten gegenüber herkömmlich gefällten Kieselsäuren aus [13, 103]. Die Silanisierungsreaktion wird mit folgenden Silanen (Degussa AG) durchgeführt:

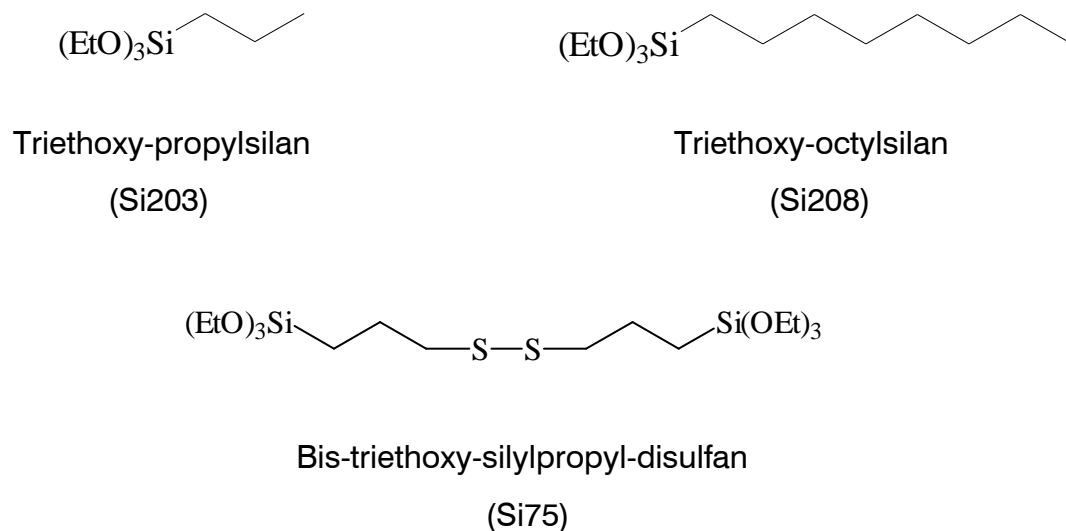


Abb. 30: Verwendete Silane

Das bifunktionelle Silan Si75 zeichnet sich durch eine bessere Temperaturstabilität im Vergleich zu Si69 (Bis-triethoxy-silylpropyl-tetrasulfan) aus [91], was sich in einer erhöhten Prozesssicherheit widerspiegelt. Der wichtigste Aspekt zur Verwendung dieser bifunktionellen Silane ist die chemische Reaktion der endständigen Ethoxy-Gruppen mit der Kieselsäure unter Ethanolabspaltung sowie der Reaktion der Sulfangruppe mit verfügbaren Doppelbindungen der Dien-Kautschuke. Hierdurch wird eine echte chemische Anbindung der Kieselsäure an die Kautschukmatrix erhalten.

Durch Variation der Art und der aufgepropften Menge des Silans kann die Oberflächenpolarität der resultierenden Kieselsäure eingestellt werden.

Da eine definierte Silanisierung erwünscht und Einflüsse der Mischungsherstellung (Kap. 3.2.4.1) ausgeschlossen werden sollten, sind die günstigsten Parameter der Reaktion ermittelt worden. Dazu wurde die Abhängigkeit der Reaktionskinetik vom pH-Wert untersucht.

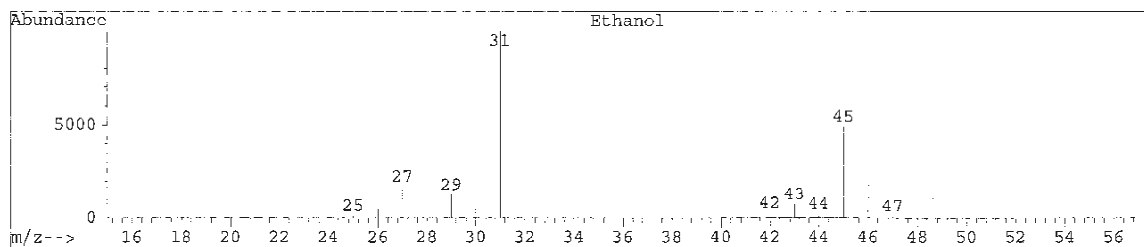
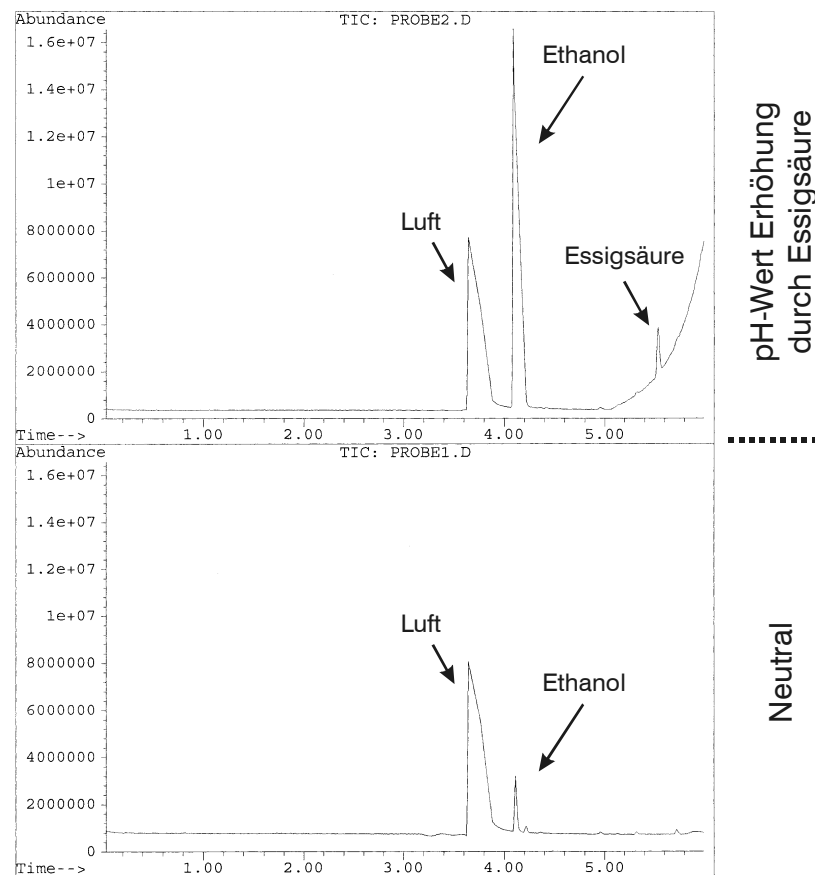


Abb. 31: GC-MS-Analyse der Silanisierungsreaktion

Die Reaktion wurde direkt in Head-Space-Gläschen an zwei Proben untersucht. Bei der Probe 1 sind zwei Peaks erkennbar. Der erste Peak entspricht der Luft, welcher

durch das Einspritzen der Probe mit einer Mikroliterspritze verursacht wird. Der zweite Peak kann nach etwa vierminütiger Retentionszeit über das zugehörige Massenspektrum dem freiwerdenden Ethanol zugewiesen werden (charakteristische Massenfragmente: $m/z = 31$ (entspricht CH_2OH) und $m/z = 45$ (entspricht $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)). Die Probe 2 enthält zusätzlich Essigsäure. Diese wirkt als Katalysator und führt zu einer etwa fünffach höheren Ausbeute an Ethanol. Damit wird geziegt, dass die Silanisierungsreaktion durch Essigsäure katalysiert wird.

Die Ergebnisse der HPLC-Analyse sind für die gezielte Herstellung silanisierter Kieselsäuren angewendet worden. Die Reaktion ist nicht in-situ im Knetter, sondern im Labormaßstab in einer Suspension unter Schutzgas realisiert worden. Zum einen kann die katalytische Wirkung von Säuren genutzt, und zum anderen das entstehende Ethanol besser abgeführt werden. Es ist bekannt, dass auch Alkohole an die Kieselsäure aufgepfropft werden können und somit wird die Silanisierungsausbeute bei schlechter Ethanolabführung erniedrigt [104]. Durch eine lange Reaktionsdauer kann ausserdem sichergestellt werden, dass die maximale Pfropfdichte erzielt wird und Kondensationsreaktionen der Alkoxygruppen vor dem Einsatz der Kieselsäure vollständig abgeschlossen sind. Nach der Silanisierung wird der entstandene Alkohol und nicht umgesetztes Silan durch mehrfaches Waschen mit Cyclohexan entfernt und die Kieselsäure getrocknet.

Die Kopplung des Silans an die Kieselsäureoberfläche wurde mit 15-Massenprozent Überschuss an Silan, bezogen auf die OH-Zahl der Kieselsäure, und mit Essigsäure als Katalysator bei gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Zur Herstellung der teilsilanisierten Kieselsäure mit dem Silan Si208 wurden die Reaktionsparameter angepasst. Der Überschuss an Silan betrug 5-Massenprozent und die Reaktionsdauer sechs Stunden. Anschließend wurde mit Cyclohexan gewaschen, um überschüssiges Silan und Essigsäure zu entfernen. Hiernach wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die gravimetrische bzw. molare Belegung mit Silan wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt. Der absolute Wert der nichtreagierten Silanolgruppen ist analytisch schwer erfassbar. Der entsprechende Massenabfall im entsprechenden Temperaturfenster (ca. 400-650 °C) wurde zur Auswertung des Reaktionsumsatzes herangezogen (Tab. 2).

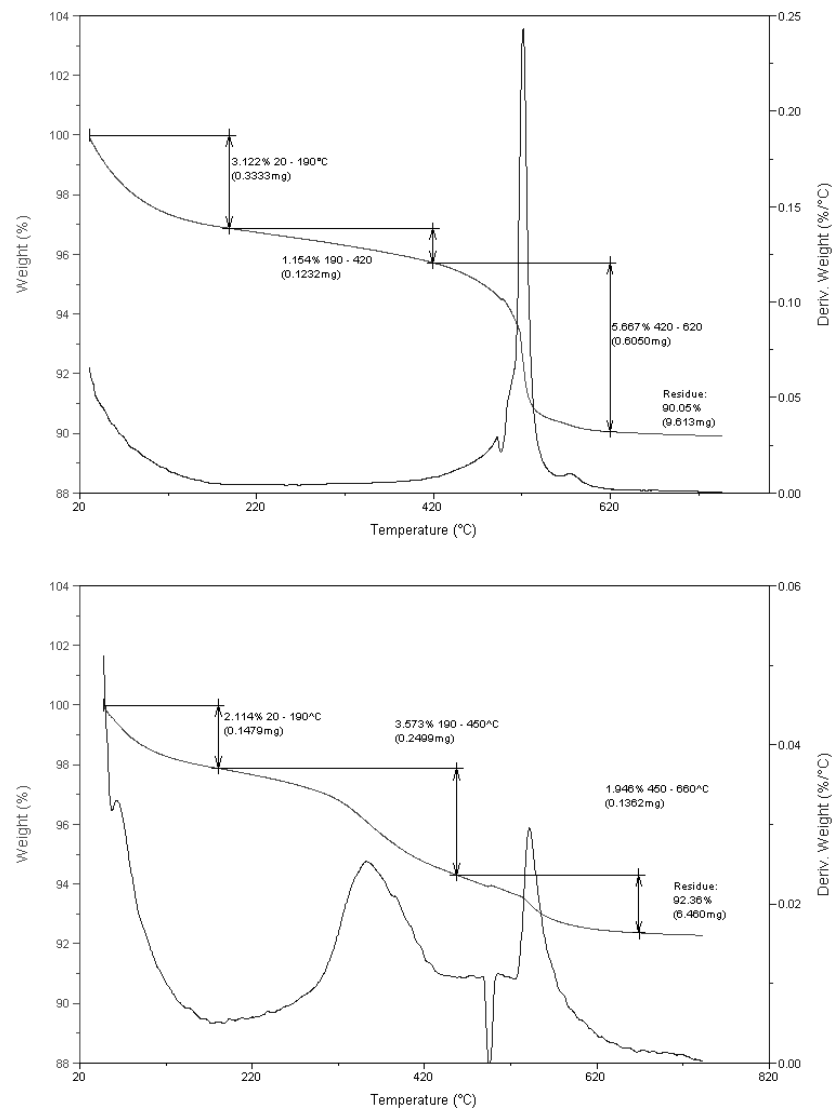


Abb. 32: Thermogravimetrische Analyse von Ultrasil 7000GR + Si208 (oben) und Ultrasil 7000GR + Si75 (unten)

Die TGA bestätigt, dass durch die maximale Umsetzung auf der Masseneinheit Kieselsäure praktisch die gleiche molare Konzentration an monofunktionellen Silanen gebunden ist. Durch gezielte Reduzierung des Umsatzes kann die Belegungsdichte justiert werden. Bei der teilsilanisierten Kieselsäure ist die Oberflächenkonzentration auf ein Drittel der bei vollständig umgesetzten Kieselsäuren vermindert.

Der höhere Raumbedarf des bifunktionellen Silans Si75 mit praktisch doppelt so hoher Molmasse als Si203 bewirkt, allem Anschein durch Abschirmung

nichtreagierter Silanolgruppen, eine Verminderung der molaren Oberflächenkonzentration (Abb. 33).

Tabelle 2: Silanisierungsausbeute

Verwendete Silane	mmol Silan / g Kieselsäure (Ultrasil 7000GR)	Reagierte EtO-Gruppen	Silanisierungsausbeute der zugänglichen OH-Gruppen [%]
Si203	0,38	2,1 von 3	100
Si208	0,36	2,0 von 3	100
Si208 (teilsilanisiert)	0,13	2,0 von 3	33
Si75	0,16	-	100

In der Literatur wurde mittels HPLC-Messungen die freiwerdende Ethanolmenge gemessen und eine Ausbeute bezüglich der Ethoxy-Gruppen des Silans bestimmt [105]. Die Reaktion von zwei der drei Ethoxy-Gruppen wird als höchst mögliche Ausbeute betrachtet. Die TGA-Messungen belegen diese Annahme, da die Silanisierung unter bestmöglichen Bedingungen durchgeführt wurde. In der industriellen Fertigung kann man davon ausgehen, dass die Ausbeute der Silanisierung geringer ist [106, 107].

Tabelle 3: Nomenklatur der modifizierten Kieselsäuren

Kieselsäure Produktname	Silan Produktname	Kommentar	Name der modifizierten. Kieselsäuren ⁵
Ultrasil 7000 GR	-	nicht modifiziert	C ₀
	Si203	C ₃ -Alkylrest	C ₃
	Si208	C ₈ -Alkylrest	C ₈
	Si208	C ₈ -Alkylrest, teilsilanisiert	1/3-C ₈
	Si75	bifunktionelles Silan	Bi-C ₃ S

⁵ In dieser Arbeit werden im weiteren Verlauf diese Bezeichnungen für die Kieselsäuren benutzt

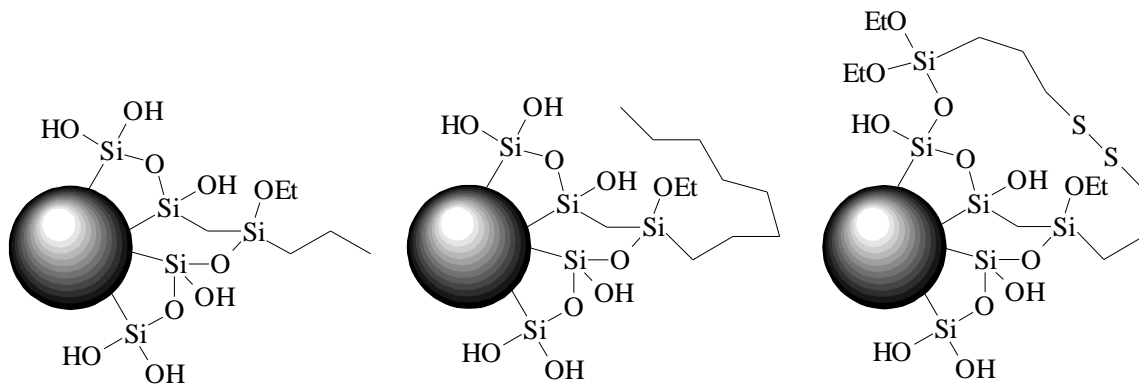


Abb. 33: Schematische Darstellung der Abschirmung der freien Silanolgruppen durch die Alkyl-Reste der verwendeten Silane

Durch die Silanisierung wird auf die Kieselsäureoberfläche eine dünne Schicht mit einer geringen Polarität aufgebracht. Die Dicke dieser Schicht ist von der Kohlenstoffzahl des Alkylrests abhängig.

Da auch bei maximaler Umsetzung noch nichtreagierte Silanolgruppen auf der Oberfläche verbleiben und zudem Si-O-Si Gruppen einen schwach polaren Charakter aufweisen, kann der Effekt der Länge des Alkylrestes auch in dem Grad der Abschirmung der benachbarten polaren Oberfläche bestehen.

Bei unvollständiger Silanisierung steht für die Wechselwirkung mit der Matrix eine amphiphile Oberfläche bestehend aus dem unpolaren silanisierten sowie dem originär polaren Oberflächenbruch zur Verfügung. Letzterer sollte bei gleicher molarer Belegung mit der Alkylrestlänge des monofunktionellen Silans bzw. durch den zusätzlichen Molekülrest des bifunktionellen Silans verringert werden.

3.3 Kautschuk-Füllstoffwechselwirkung

3.3.1 Theorie der Verstärkung

Im allgemeinen Sprachgebrauch wird als Verstärkung die Änderung der viskoelastischen Eigenschaften, wie z. B. die Erhöhung der Bruchspannung, Abriebfestigkeit und Steifigkeit, gegenüber ungefüllten Polymeren bezeichnet [108-114]. In heutiger Zeit stellen die Füllstoffe keine kostensenkende Rezepturbestandteile dar, sondern werden gezielt zur Eigenschaftsoptimierung hergestellt. Die Verstärkung durch Füllstoffe ist dementsprechend für das Eigenschaftsbild von Elastomeren von besonderer Bedeutung, und sie stehen nach den Elastomeren mit ihrem Gewichtsanteil in Kautschukmischungen an zweiter Stelle.

3.3.1.1 Hydrodynamische Verstärkung

Wenn Füllstoffe in eine Matrix eingebracht werden, so ergibt sich formal bei kleinen und mittleren Volumenbrüchen eine hydrodynamische Verstärkung, wenn die Füllstoffpartikel eine höhere Festigkeit als die umgebende Matrix besitzen.

Aus empirischen Ansätzen wurde der hydrodynamische Effekt zuerst von EINSTEIN an Fließverhalten von perfekten sphärischen Partikeln in Newton'schen Lösungen beschrieben (mit ϕ gleich der Volumenfraktion, η und η_0 gleich der Viskositäten des ungefüllten bzw. des gefüllten Materials, (Gl. 9)) [115-117].

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\phi) \quad (\text{Gl. 9})$$

SMALLWOOD nutzte dieses Konzept, um die Änderung des Moduls E durch einen einfachen Ausdruck zu beschreiben [118].

$$E = E_0 (1 + 2,5\phi) \quad (\text{Gl. 10})$$

Für höhere Volumenbrüche wurde von GUTH und GOLD später ein Term hinzugefügt, der die Interpartikel-Wechselwirkung berücksichtigt [119, 120]. Diese

Gleichung ist die gebräuchlichste Form der sogenannten EINSTEIN-GUTH-GOLD-Gleichung (Gl. 11).

$$E = E_0 (1 + 2,5\phi + 14,2\phi^2) \quad (\text{Gl. 11})$$

Da die Gleichungen nur für sphärische und separiert vorliegende Füllstoffpartikel gültig und für einige Beispiele beschrieben sind [121, 122], müssen sie für hochstrukturierte Füllstoffe wiederum angepasst werden. Es wurde ein Formfaktor f eingeführt, der die Anisometrie kolloidaler Teilchen beschreibt [123-126].

$$E = E_0 (1 + 0,67f\phi + 1,62f^2\phi^2) \quad (\text{Gl. 12})$$

Diese Beziehung ist für die Vorhersage des Moduls bei kleinen Dehnungen und geringen Füllstoffvolumenbrüchen bis 0,3 gut geeignet. Da aber die im Anwendungsbereich für Ruße bestimmten Formfaktoren sich nicht mit elektronenoptisch ermittelten korrelieren ließen, führte MEDALIA den effektiven Füllstoffvolumenbruch ϕ_{eff} in Gleichung 11 ein [127, 128]. Dieser erfasst auch den Beitrag von Kautschuk, der in den Zwickelbereichen von Füllstoffen („Occluded Rubber“) eingeschlossen und somit vor einer äußeren Verformung abgeschirmt ist [129].

$$E = E_0 (1 + 2,5\phi_{\text{eff}} + 14,2\phi_{\text{eff}}^2) \quad (\text{Gl. 13})$$

In die Gleichung wird der effektive Füllstoffvolumenbruch eingesetzt, da der eingeschlossene Kautschuk der elastischen Phase nicht mehr zur Verfügung steht. Dies bedeutet aber auch, dass bei einer guten Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung der effektive Volumenbruch erhöht sein muss, da die auf der Füllstoffoberfläche immobilisierte Kautschukschicht in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt ist und somit hydrodynamisch verstärkend wirkt. Daraus ergibt sich aber auch eine Abhängigkeit des effektiven Volumenbruchs von der Oberflächenaktivität des Füllstoffs, der Temperatur sowie der Deformation [130].

3.3.1.2 Theorie des „Payne-Effektes“

Ab einer bestimmten Füllstoffkonzentration, die auch Perkolationsschwelle genannt wird, tritt ein Wechsel des Verstärkungsmechanismus auf. Aufgrund der hohen Partikelanteile in der Matrix wird unabhängig von der Art der Füllstoffe oder des Kautschuks ein dreidimensionales Füllstoffnetzwerk aufgebaut, weil die Partikel aufgrund ihrer geringen Entfernung über VAN-DER-WAALS-Kräfte in Wechselwirkung treten können. Oberhalb der Perkolationsschwelle besteht eine Potenzabhängigkeit des Moduls vom Füllstoffvolumenbruch [65, 131, 132] (Gl. 14).

$$G'_0 \sim \phi^{3,5} \quad (\text{Gl. 14})$$

Der Exponent 3,5 ist theoretisch vorausgesagt und experimentell bestätigt worden. Er resultiert aus der fraktalen Struktur der Füllstoffcluster bzw. -netzwerke.

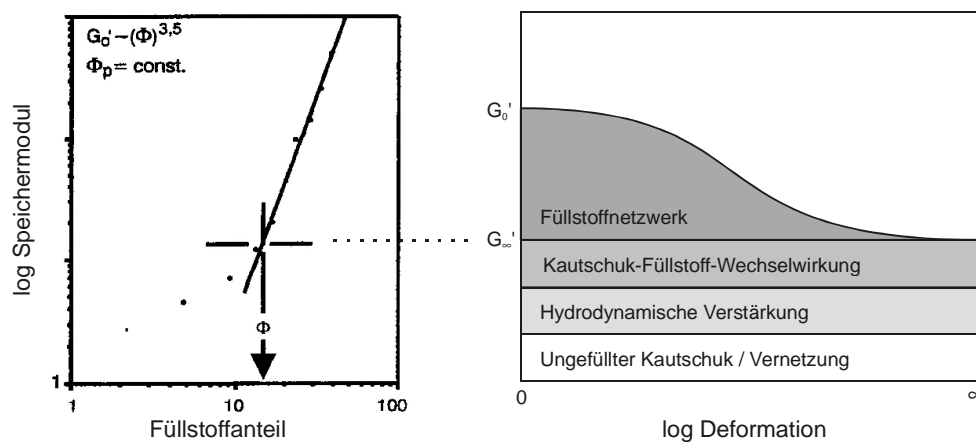


Abb. 34: Abhängigkeit des Moduls gefüllter Elastomere von der Deformation

Seit langem ist bekannt, dass oberhalb der Füllstoffperkolation der Modul der gefüllten Kautschukmatrix eine Amplitudenabhängigkeit zeigt. Diese Abhängigkeit wird auch als „Payne-Effekt“ bezeichnet [133-136]. Mit Erhöhung der Deformation fällt der Speichermodul von einem hohen Plateauwert G'_0 auf ein Grenzplateau G'_∞ . Die Differenz $G'_0 - G'_\infty$ wird als Beitrag des Füllstoffnetzwerkes zur Verstärkung interpretiert. Außerdem durchläuft der Verlustmodul ein Maximum an der Stelle, an

der G' einen Wendepunkt aufweist. Dieser deformationsabhängige Effekt beruht auf einer Zerstörung des dreidimensionalen Füllstoffnetzwerkes. Bei kleinen Deformationsamplituden wird der Modul hauptsächlich von den Interpartikelwechselwirkungen bestimmt, wogegen bei sehr großen Deformationen nur noch die hydrodynamische Verstärkung einen Beitrag zum Modul liefert. Bei konstanter kleiner Deformationsamplitude ist der Modul von der Dispersion, der Struktur bzw. Oberfläche des Füllstoffs sowie von der Temperatur abhängig [137, 138]. Da die Effizienz und somit die Höhe des Payne-Effektes von der Interpartikelwechselwirkung der Füllstoffe bestimmt wird, ist sie zur Beurteilung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung von besonderem Interesse.

3.3.2 Polymer-Füllstoffwechselwirkung

Durch Einmischen von verstärkenden Füllstoffen wird ein Teil der gummielastischen Phase durch eine dispergierte inelastische Phase ersetzt. Für die Verstärkung sind Wechselwirkungen zwischen Kautschuk und Füllstoff verantwortlich, da zwischen den Kettensegmenten und aktiven Zentren auf der Füllstoffoberfläche starke physikalische [139, 140] oder chemische Wechselwirkungen auftreten [141, 142]. Bei Kieselsäure-Silan-Systemen ist der Kautschuk mit der Füllstoffoberfläche durch kovalente Bindungen verbunden. Dies führt zu einer eingeschränkten Mobilität der füllstoffnahen Kautschuksegmente („Bound Rubber“). Die füllstoffernen Ketten (mobiler Kautschuk, Abb. 35) sind in der Lage, eine Konformationsänderung vorzunehmen, da die freigesetzte Adsorptionsenthalpie entscheidender für die Wechselwirkung ist als die der Konformationsentropie (Gl. 15)

$$|\Delta H_{\text{ads}}| > |\Delta S_{\text{konf}}| \quad (\text{Gl. 15})$$

Durch die Adsorption von Polymeren an der Füllstoffoberfläche nimmt die Gesamtentropie des Systems ab. Gleichzeitig wird die Adsorptionsenthalpie frei, die aus den entstehenden Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen resultiert. Adsorption erfolgt nur, wenn der Entropieverlust durch die freiwerdende Adsorptionsenthalpie überkompensiert wird.

Die gewonnene Energie dieses Adsorptionsprozesses ist deshalb von der Intensität der Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymer abhängig. Außerdem ist die Anzahl der adsorbierten Kettensegmente für die Zunahme von ΔH_{ads} und somit der Polymerisationsgrad verantwortlich (Gl. 16) [28].

Mittels NMR-Spektroskopie konnten deutlich drei verschiedene Regionen der Mobilität der Kautschukette in einem gefüllten System nachgewiesen werden (Abb. 33). Es wurde eine Kautschukschicht sehr geringer Mobilität (Bound Rubber), großer Mobilität (frei beweglicher Kautschuk) sowie einer Übergangsschicht zwischen den beiden detektiert [143, 144].

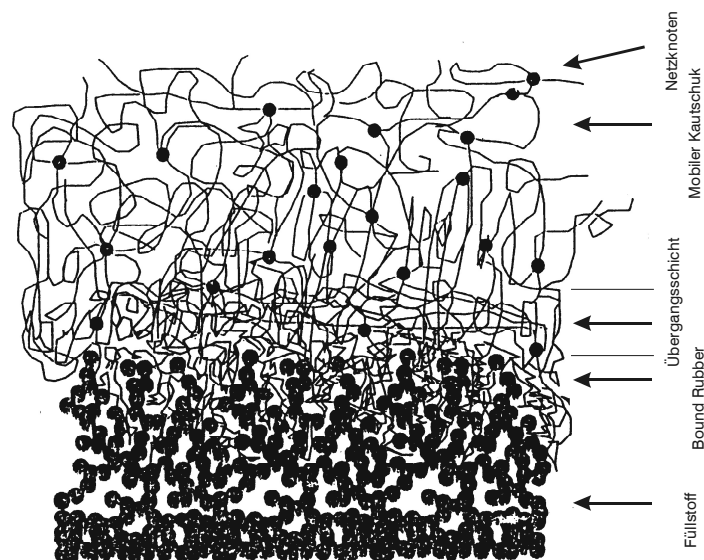


Abb. 35: Adsorption von Polymeren auf die Füllstoffoberfläche [145]

Aus theoretischen Voraussagen und experimentell ermittelten Werten kann eine Beziehung zwischen der Anzahl der adsorbierten Kettensegmente v und des Polymerisationsgrades P_n abgeleitet werden [146, 147].

$$v \sim P_n^{1/2} \quad (\text{Gl. 16})$$

Dies bedeutet, dass im Gleichgewichtszustand bevorzugt die Polymerketten mit hoher Molekülmasse auf der Füllstoffoberfläche adsorbiert sind (siehe Kap 3.3.2.4).

In einer Reihe von grundlegenden Arbeiten konnte außerdem gezeigt werden, dass Oberflächenrauheiten, die die herkömmlichen anorganischen Füllstoffe besitzen, aus entropischen Gründen die Adsorption von Polymeren im Unterschied zur glatten Oberflächen verstärken [148-151]. Grundsätzlich nimmt die verstärkende Wirkung des gefüllten Kautschuks mit steigender Kontaktfläche zu.

Die direkt auf der Füllstoffoberfläche adsorbierte Kautschukschicht wird als „Bound Rubber“ bezeichnet (Abb. 35) [152]. Sie ist durch eingefangene Verschlaufungen mit der mobilen Kautschukphase verbunden und kann auf einfache Weise an unvernetzten Polymermischungen durch Ablösen der nicht immobilisierten Kautschukphase durch ein thermodynamisch gutes Lösungsmittel bestimmt werden.

3.3.2.1 Bound Rubber

Der Begriff Bound Rubber wurde erstmals 1925 bei Ruß beschrieben [153]. Die Bedeutung dieses Phänomens wurde schnell erkannt, und es wurde ein sogenannter „Bound Rubber Test“ entwickelt, da ein Interesse an der Möglichkeit einer chemischen Bindung zwischen Füllstoff und Elastomer bestand [154, 155]. Den Gehalt an Bound Rubber einer Mischung konnte man damals schon sehr gut mit physikalischen Eigenschaften (z. B. verbesserter Abrieb) korrelieren [156-158] und wird nach heutigem Kenntnisstand untrennbar in die Betrachtung der Kautschuk-Füllstoffwechselwirkung mit einbezogen [159-163].

Die Menge an immobilisierter Kautschukphase ist abhängig von verschiedenen Faktoren. Zum einen steigt der Gehalt durch Erhöhung des Füllstoffvolumenbruchs und der spezifischen Oberfläche des Füllstoffs sowie der Inkorporations- (Mischzeit) und Lagerzeit. Aber auch die chemische Natur der Füllstoffe sowie der Kautschuke beeinflussen die Bildung des Bound Rubbers [163, 164]. Des Weiteren ist die Extraktionstemperatur entscheidend, da die Dicke der Bound Rubber-Schicht aus thermodynamischen Gesichtspunkten stark temperaturabhängig ist [139, 159, 160].

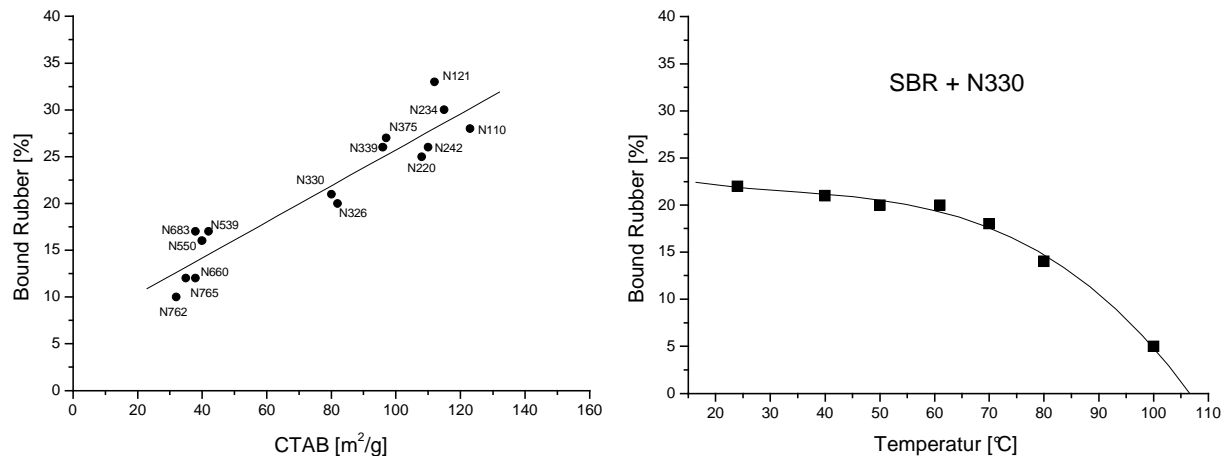


Abb. 36: Abhängigkeit des Bound Rubber Gehaltes der Ruße von der spez. Oberfläche und der Temperatur (Füllgrad $\phi=0,2$ in Toluol) [159]

Der Bound Rubber-Gehalt ist als Kriterium der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung durch die vielfältigen physikalisch-chemischen und rheologischen Eigenschaften sowie der nicht genormten Bestimmungsmethoden eingeschränkt. Aber durch identische Probenpräparation und Versuchsdurchführung wird ein qualitativ ähnliches Verhalten wie die Adsorption von Polymeren aus Lösung erzielt. Die Bestimmung hat vor allem den Vorteil der Praxisnähe.

3.3.2.2 Adsorption von Polymeren aus der Schmelze

Zur Bestimmung des Bound-Rubber Anteils wurden gefüllte NBR- bzw. BR-Mischungen mit den modifizierten Kieselsäuren hergestellt.

Die Untersuchung des Bound-Rubber Anteils in den Mischungen zeigt, dass die aufgepfropfte unpolare Silanschicht in allen Systemen zu einer Erhöhung des Bound-Rubber Anteils führt (Tab. 4). Mit zunehmender Länge des Alkylrests des Silans steigt der Wert des Bound-Rubber in den BR-Mischungen.

Tabelle 4: Bound Rubber

Kieselsäure	Bound Rubber [$\text{mg}_{\text{Kautschuk}}/\text{g}_{\text{Füllstoff}}$]	
	NBR	BR
C_0	261	61
C_3	483	538
C_8	657	740
bi- C_3S	622	641

Tendenziell gleichgerichtet ist das Ergebnis für die NBR-Mischungen. Diesem überraschenden Ergebnis zufolge, nutzen die wenig polaren cis-1,4 und 1,2-Butadieneinheiten das Angebot an unpolaren Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche über ihre höhere Konzentration. Zwischen den Bound-Rubber-Werten von BR und der Steigung der Volumenbruchabhängigkeit von $G''(T_g)$ (Kap 3.4.4) besteht ein signifikanter Zusammenhang. Die durch die Oberflächenmodifizierung erniedrigte Grenzflächenspannung von BR-Kautschuk und Kieselsäure kann extensiv zur Physisorption in der Schmelze genutzt werden.

3.3.2.3 Inverse Gaschromatographie

Der Einfluss der Oberfläche auf das Adsorptionsverhalten ist sehr genau mit einfachen Methoden bestimmbar. Aber die Oberflächenaktivität, die im speziellen sehr hoch für Kieselsäure ist, konnte nur unzureichend erfasst werden. Oberflächenaktivität ist ein Maß für das Wechselwirkungspotential eines Füllstoffes mit seiner umgebenden Matrix. Diese kann durch Adsorption von nieder- und hochmolekularen Verbindungen bestimmt werden.

In den letzten Jahren ist die inverse Gaschromatographie (IGC) interessant für die Bestimmung der Oberflächenenergie und -aktivität geworden [165-167].

Das Messprinzip IGC beruht vereinfacht auf der Messung der Retentionszeit für den Transport einer mobilen Phase über eine mit stationäre Phase bestückte

Chromatographiesäule hinweg. Als mobile Phase wurden polymeranaloge Moleküle kleiner Molekülmasse und als stationäre Ruße und Kieselsäuren verwendet [168]. Der Vorteil der dynamischen Gasadsorption, die im quasi-Gleichgewicht durchgeführt wird, liegt in der durch Bedienungsfreundlichkeit und kurze Bearbeitungszeiten gegebenen Praxisnähe wie auch in der Ableitung einer Reihe von Beurteilungskriterien der Oberflächenaktivität.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Oberflächenenergie γ aus einer dispersiven Komponente γ_s^d und einer spezifischen (polaren) Komponente γ_s^{sp} zusammensetzt (Gl. 17).

$$\gamma = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (\text{Gl. 17})$$

Die disperse Komponente stellt ein Maß für die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung dar, wogegen die spezifische oder polare Komponente, ausgedrückt über einen spezifischen Wechselwirkungsfaktor S_f , die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung beschreibt.

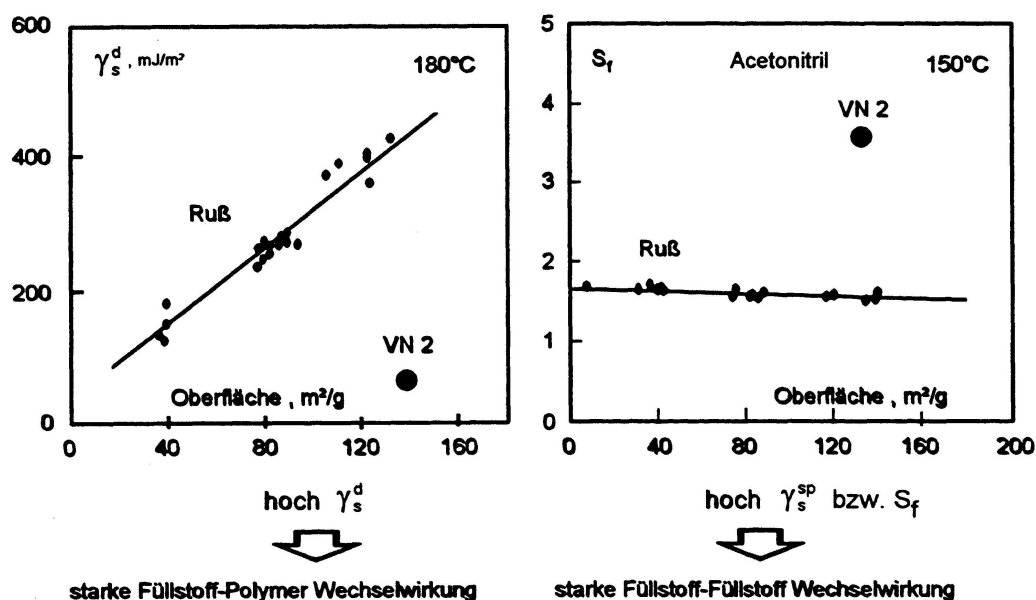


Abb. 37: γ_s^d und γ_s^{sp} von Ruß und Kieselsäure in Abhängigkeit von der Oberfläche [169]

Die dispersive Komponente steigt bei Ruß mit der Oberfläche, aber die polare Komponente ist unabhängig von der spezifischen Oberfläche.

Ganz anders verhält sich die Kieselsäure. Die hohe Oberflächenpolarität bedingt natürlich eine hohe polare Komponente und eine niedrige dispersive Komponente. Das bedeutet, dass die Kieselsäure schlecht mit Polymeren wechselwirkt, dafür aber sehr starke Interpartikelwechselwirkungen über H-Brücken zeigt. Wenn die Kieselsäure aber in stark dynamisch beanspruchten Produkten eingesetzt werden soll, muss sie dementsprechend modifiziert werden, damit eine gute Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung entstehen kann und die Interaggregat-Wechselwirkung zurückgedrängt wird. Dies geschieht in aller Regel durch Modifizierung mit Silanen (Kap. 3.2.5).

Neueste Ergebnisse an unpolaren Modellschubstanzen belegen, dass mit Erhöhung der Silanlänge und -belegung die dispersive Komponente signifikant ansteigt bei gleichzeitiger Reduktion der polaren Komponente [170]. Diese Ergebnisse korrelieren mit praxisnahen Bound Rubber-Messungen.

3.3.2.4 Adsorption von niedermolekularen Modellschubstanzen

Das Adsorptionsverhalten polymeranaloger Moleküle kleiner Molmasse wurde mit der Inversen Gaschromatographie (IGC) untersucht. Die bestimmende Größe der IGC ist die Nettoretentionszeit $V_{R,1}$. Sie wird aus der Gesamtretentionszeit t_1 abzüglich der Retentionszeit t_0 des Trägergases (He) errechnet (mit F =Volumengeschwindigkeit und j =Korrekturfaktor für die Kompressibilität des Trägergases) [171, 172].

$$V_{R,1} = F \cdot t_{R,1} \cdot j \quad [18]$$

Die Messungen werden bei unendlicher Verdünnung im linearen Bereich der Adsorptionsisothermen durchgeführt. Dieser Bereich wird auch Henry-Bereich genannt. In der Regel ist dann die Retentionszeit nicht von der Probenmenge abhängig und die Peakform der linearen Adsorptionsisothermen ist entsprechend symmetrisch.

Die Henry-Konstante ist ein wichtiger Parameter zur Beurteilung des atmosphärischen Verhaltens organischer Verbindungen. Mit der Größe $K_{1,C}$ können z.B. Aussagen darüber gemacht werden, ob eine Substanz bevorzugt mit dem Niederschlag oder durch Partikeldeposition aus der Atmosphäre entfernt werden kann.

Die Henry-Konstante $K_{1,C}$ entspricht dem Verteilungskoeffizienten der Modellmoleküle und ist ein Maß für die Aktivität der Füllstoffoberfläche (mit m =Adsorbensmasse und S_{N_2} =spez. Füllstoffoberfläche).

$$K_{1,C} = F \cdot t_{R,1} \cdot j / m \cdot S_{N_2} = \lim (n_{ad}/n_{gas}) \quad [19]$$

Die freie Sorptionsenthalpie ergibt sich definitionsgemäß aus Gleichung 19 (mit $C=2,99 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-1}$, Standardzustand des Adsorbats in der Gasphase, ΔU_{Ads} =molare innere Energie und $T \cdot \Delta S_{Ads}$ =molare Adsorptionsentropie) [173, 174].

$$-RT \ln CK_{1,C} = \Delta G_{ads} = \Delta U_{Ads} - T \cdot \Delta S_{Ads} \quad [20]$$

Durch entsprechende Ableitungen werden die differentielle molare Adsorptionsentropie ΔS_{Ads} und die differentielle molare Adsorptionsenthalpie ΔU_{Ads} ermittelt

Als Modellsubstanzen (molekulare Sonden) für unpolare Kautschuke sind Alkane mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 5-10 zum Einsatz gekommen. Für polare Kautschuke werden Methanol, Dichlormethan und Acetonitril eingesetzt.

Als Vergleich zu den unterschiedlich modifizierten Kieselsäuren (C_0 , C_3 , C_8 , vgl. Tab.3, S. 40) sind zum einen ein Standard-Ruß N326 und ein graphitierter Ruß hinzugezogen worden.

Die Henrykonstante steigt linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkane an. Die größeren Werte resultieren aus dem höheren Enthalpiebeitrag bei der Anlagerung von längeren Molekülen, weil die Anzahl der Kontaktstellen zunimmt (Abb. 38). Daraus kann geschlußfolgert werden, dass bevorzugt bei industriell hergestellten Kautschuken die langen Molekülketten adsorbiert werden.

Durch Graphitierung der Furnace-Ruße werden sowohl die spezifische Oberfläche als auch die freie Sorptionsenthalpie vermindert. Daraus resultieren die niedrigeren Werte für $\ln K_{1,C}$ der graphitierten Ruße. Dies bedeutet eine Erhöhung des Wechselwirkungspotentials der Ruße mit abnehmender Größe der Primärteilchen und mit zunehmendem Anteil an höher energetischen Adsorptionszentren.

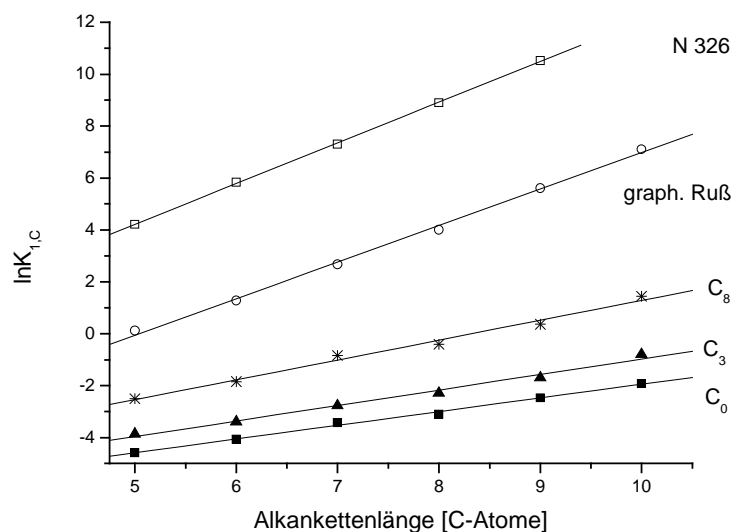


Abb. 38: Abhängigkeit der Henrykonstante von den verwendeten Füllstoffen und der Anzahl der C-Atome der eingesetzten Alkane

Für Kieselsäuren ist die Höhe von $\ln K_{1,C}$ aber in erster Linie von der Oberflächenaktivität der Füllstoffe in Bezug auf die Alkane abhängig. Sie steigt mit der Abnahme der Polarität der Füllstoffoberfläche. Durch Art und Menge der Silanisierung kann ein signifikanter Anstieg der Henry-Konstante erreicht werden.

Wenn die Adsorbatmoleküle einen polaren Charakter besitzen, werden sie erwartungsgemäß stärker an die unbehandelte Kieselsäure gebunden (Abb. 39). Mit zunehmender Silanisierung sinkt die Henry-Konstante. Der Einfluss der Silanisierung wird im Falle von Methanol am deutlichsten, da das Methanol über Wasserstoffbrücken so stark an die Kieselsäure gebunden wird. Die Hydrophobierung der Oberfläche reduziert $\ln K_{1,C}$ um mehrere Größenordnungen und ermöglicht eine klare Differenzierung der Art der Silanisierung. Ungleich geringer ist

die Spezifität der Wechselwirkungen der silanisierten Kieselsäuren gegenüber Acetonitril und Dichlormethan. Im Falle von Alkanen kehrt sich der Effekt um. Die stärkste Wechselwirkung wird mit Kieselsäuren, die eine etwas "dickere" Alkylsilanschale besitzen, eingegangen.

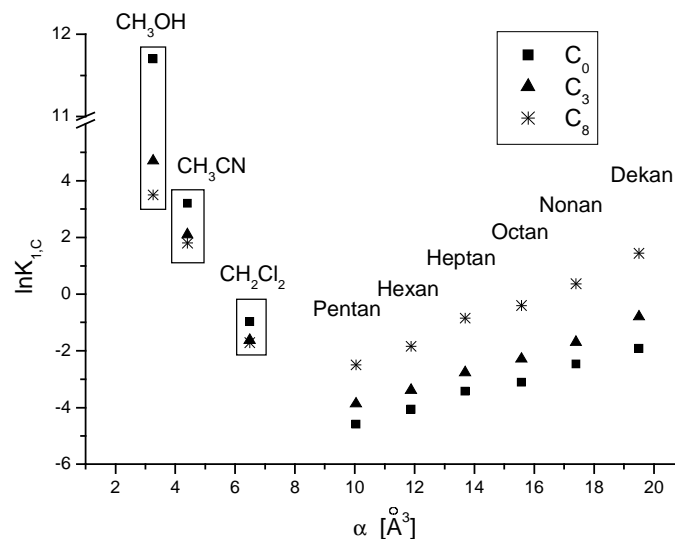


Abb. 39: Abhängigkeit der Henry-Konstante von der Polarisierbarkeit α^6 der eingesetzten molekularen Sonden

Da nicht alle Silanolgruppen der Kieselsäure mit Silan umgesetzt werden können (Kap. 3.2.5.2) können polare Modellsubstanzen kleiner Molekülgeometrie durchaus die restlichen Silanolgruppen besetzen. Dies führt gegebenenfalls zu höheren Werten der Henry-Konstanten. In der Praxis jedoch stehen diese Silanolgruppen den langen Molekülketten der Kautschuke, wegen der Abschirmung der aufgepfroften Silanmoleküle, nicht zur Verfügung. Durch eine Silanisierung können somit unpolare Substanzen stärker auf der Oberfläche gebunden werden.

⁶ Maß für die Verformbarkeit einer Bindung in einem elektrischen Feld E

$\alpha = \mu_i / E$, mit μ_i = induziertem Dipolmoment

Aus der Temperaturabhängigkeit der ΔG_{Ads} -Werte bzw. der $K_{1,C}$ -Werte wurden die Beiträge der differentiellen molaren Absorptionsenergie bzw. der differentiellen molaren Adsorptionsentropie ermittelt.

Für polare Verbindungen sind die differentiellen Sorptionswärmen auf der unbehandelten Kieselsäure immer signifikant höher als auf silanisierter Kieselsäure. Erwartungsgemäß kehrt sich diese Abhängigkeit bei Alkanen um. Sowohl die Sorptionsenthalpie als auch die Sorptionsentropie von Alkanen nehmen durch die Silanisierung zu. Eindeutig ist dabei der Einfluss des Alkylrests des Silans. Die dabei generierte hydrophobe Schicht wird empfindlich von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen Anlagerung genutzt (Abb. 40).

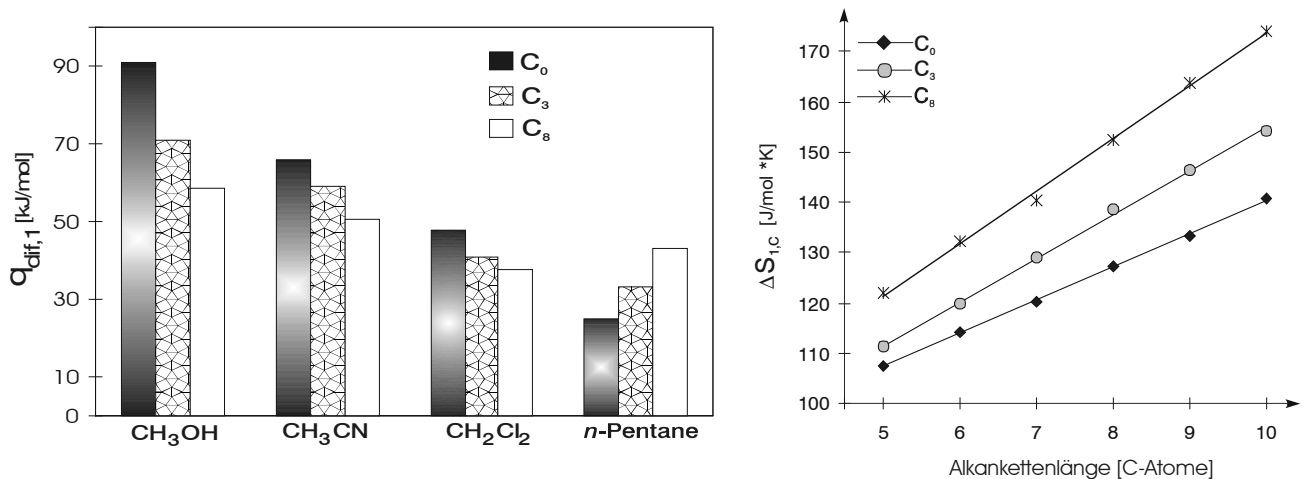


Abb. 40: Differentielle Adsorptionswärme (links) und Differentielle Adsorptionsenthalpie (rechts) von molekularen Sonden auf polarer Kieselsäure (C_0) und silanisierter Kieselsäure (C_3 , C_8)

Die Oberfläche der modifizierten Kieselsäure wird somit attraktiver für die unpolaren Alkane. Dieser messbare Beweis für die bessere Wechselwirkung von silanisierter Kieselsäure mit unpolaren Kautschuken bzw. nicht behandelter Kieselsäure mit polaren Kautschuken korreliert mit den in Kapitel 3.4.4 gemachten Aussagen.

3.4 Verteilung von Füllstoffen

3.4.1 Einfluss der Füllstoffkonzentration, Validierung der Methode

Vulkanisierte Proben aus Füllstoffkonzentrationsreihen der reinen Kautschuke NBR und BR mit nichtbehandelter Kieselsäure Ultrasil 7000GR (C_0 , Füllgrad $\phi=0\text{phr}$, 10phr, 20phr, 40phr, 50phr) wurden mittels dynamisch-mechanischer Analyse untersucht⁷.

Der Effekt der steigenden Füllstoffkonzentration besteht in allen Fällen in einer Erhöhung von G'' (Abb. 41).

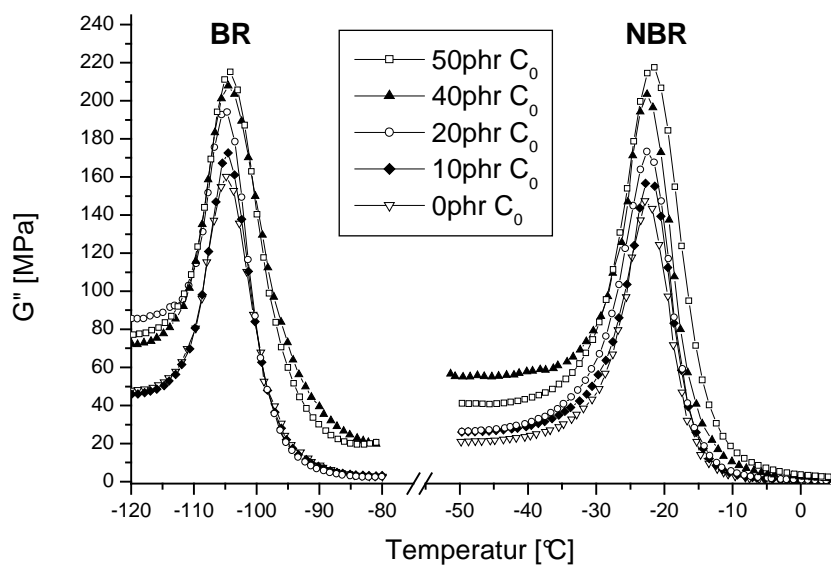


Abb. 41: Effekt der Füllstoffkonzentration von Kieselsäure C_0 auf G'' der reinen Kautschuke

Werden die jeweiligen Maximalwerte (Amplituden) des Verlustmoduls gegen den Füllstoffvolumenbruch der Kieselsäure aufgetragen, so ergibt sich in erster Näherung für jedes System eine Gerade (Abb. 42)

⁷ Der Einfluß unterschiedlicher Molmassen der Kautschuke BR und NBR wurde in diesem Zusammenhang nicht erfasst, da die Molmassen der hier eingesetzten kommerziellen Kautschuke als konstant angesehen werden können.

$$G_F'' = G_0'' + b\phi \quad (21)$$

oder

$$(G_F'' - G_0'') / G_0'' = (b/G_0'') \phi = \psi\phi \quad (22)$$

mit G_F'' - Verlustmodul des gefüllten Systems und G_0'' - Verlustmodul des Polymeren bei $T = T_g$.

Bei dieser Auftragung werden die vom Füllstoff bewirkten Verschiebungen der T_g sowie die inhärenten Verbreiterungen der Dämpfungsmaxima nicht berücksichtigt. Die Steigung b stellt die von dem System erfahrene Änderung des Verlustmoduls an der Glasübergangstemperatur bei Änderung des Füllstoffvolumenbruchs dar. Diese Größe ist systemspezifisch, d. h. sie hängt von der Art des Füllstoffes wie auch des Kautschuks ab. Der Ordinatenabschnitt entspricht dem Verlustmodul des reinen Kautschuks im Glasübergang.

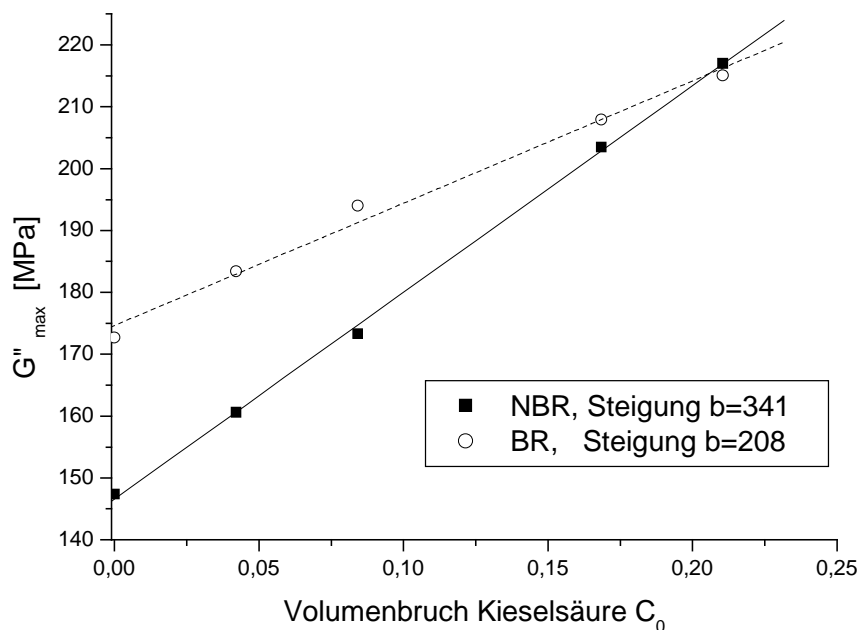


Abb. 42: Lineare Abhängigkeit des maximalen Verlustmodules von der Füllstoffkonzentration

Die physikalische Bedeutung der Steigung b dieser linearen Abhängigkeit geht aus dem Vergleich der zunächst betrachteten Systeme hervor. Für NBR/Kieselsäure, mit der höheren Volumenbruchabhängigkeit des Verlustmoduls, ist eine starke Dipol-Dipol Wechselwirkung bzw. H-Brückenbindung zwischen Silanolgruppen und Nitrilgruppen aus Adsorptionsuntersuchungen bekannt [147, 175]. Eindeutig wird diese Wechselwirkung im IR Spektrum des Systems aus Auftreten einer spezifischen "Wechselwirkungsbande" neben der $-CN$ Valenzschwingung des NBR abgeleitet (Abb. 43).

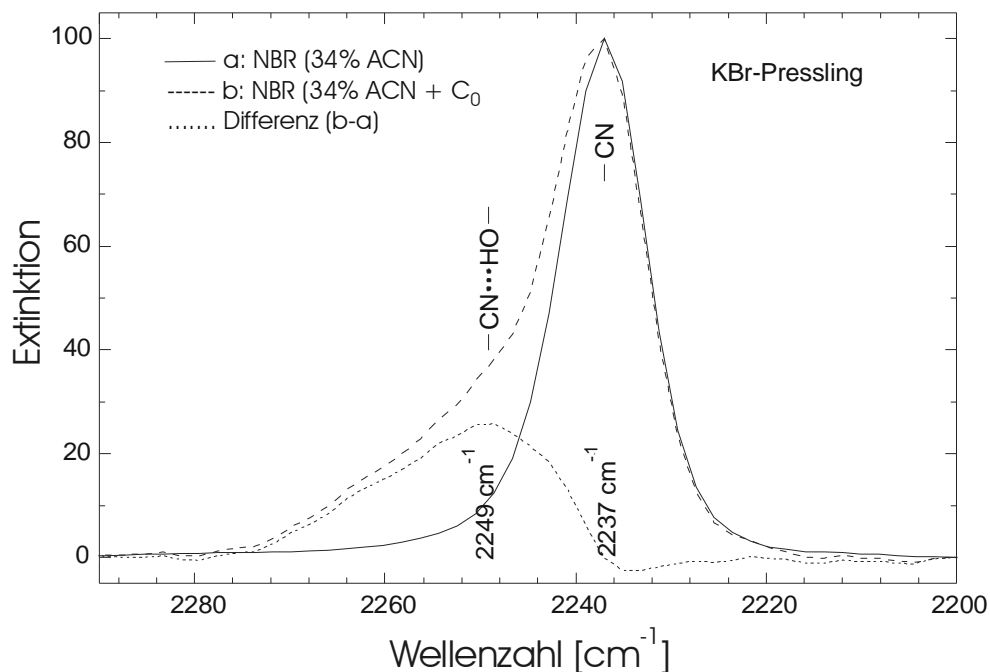


Abb. 43: IR-Spektrum: Wechselwirkung zwischen NBR und Kieselsäure C_0

Im Vergleich hierzu sind die unpolaren Ketten des BR nicht in der Lage, das Wechselwirkungspotential der stark polaren Silanolgruppen auch nur annähernd zu nutzen. Hier verbleibt nur die Möglichkeit, das Angebot der schwach polaren Si-O-Si Gruppen an der Kieselsäureoberfläche zu nutzen, ähnlich wie die unpolaren Kettenanteile des NBR dieses auch tun.

Die starke adsorptive Phasenbindung zwischen NBR und Kieselsäure, die in dieser Ausprägung zwischen dem unpolaren BR und der Kieselsäure nicht besteht,

ist die Grundlage für die spezifische Erhöhung der Energiedissipation im Glasübergangsbereich. Um aus dem glasartigen in den amorphen kautschukelastischen Zustand zu gelangen, wird im dynamischen Experiment für jeden Reinkautschuk eine bestimmte mechanische Energie dissipiert. In Gegenwart eines gut dispergierten und verteilten nanoskaligen Füllstoffes erfordert dieser Übergang einen zusätzlichen Energieanteil, der zur Erhöhung der Mobilität durch Adsorption gebundener Ketten genutzt wird. Bei einem höheren Anteil adsorbierter Ketten pro Volumeneinheit sollte demzufolge auch mehr mechanische Energie dissipiert werden. Somit kann die Steigung der Beziehung $G_F'' = G_0'' + b\phi$ (Abb. 42) als Maß für die Intensität der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung betrachtet werden.

Besteht für Füllstoffpartikel die Möglichkeit in einem heterogenen Polymerverschnitt während des Mischprozesses mit chemisch unterschiedlichen Polymersegmenten in Wechselwirkung zu treten, kommt es zu einer Verteilung zwischen den Verschnittphasen. Geringe Unterschiede in der Kautschuk-Füllstoffwechselwirkung, z. B. durch Einsatz von Silanen, können eine präferentielle Verteilung dieser Füllstoffpartikel zugunsten einer Phase auslösen.

In der Vergangenheit wurden mehrere Versuche unternommen, die Rußverteilung in Kautschukverschnitten zu bestimmen [176]. Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) an Ultradünnschnitten liefert unter erheblichem experimentellen Aufwand qualitativ verwertbare Aufnahmen, wenn eine präferentielle Affinität des Füllstoffes für eine der beiden Kautschukphasen besteht und der Füllstoffanteil gering ist [177]. Die quantitative Auswertung ist auch für morphologisch einfache Grenzfälle schwierig und wegen des geringen Probenvolumens nicht repräsentativ. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Bound Rubber mittels Pyrolyse-Gaschromatographie [178] war, trotz des hohen experimentellen Aufwandes und der inhärenten Ungenauigkeiten der Pyrolyse-GC, ein Fortschritt. Es konnte nachgewiesen werden, dass während des Mischens ein Füllstofftransfer stattfindet und SBR bzw. BR eine höhere Affinität zu Ruß haben als NR [179]. Füllstoffabhängige Änderungen der dynamisch-mechanischen Eigenschaften gefüllter Verschnitte können mit wesentlich geringerem Aufwand und ohne größere Einschränkungen im Temperaturbereich genutzt werden, indem der zweiphasige Charakter von Verschnitten in Erscheinung tritt. Die Nutzung der füllstoffabhängigen

Erhöhung des Verlustmoduls G'' der einzelnen Phasen im Glasübergangsbereich für die Bestimmung der Füllstoffverteilung hat sich für rußgefüllte Verschnitte bewährt [31]. Über eine mathematische Anpassung der Amplitude der Dämpfungsmaxima eines gefüllten zweiphasig entmischten Verschnittes kann der Füllstoffanteil in den Kautschukphasen und in der Interphase ermittelt werden [32].

Werden die Amplituden der Dämpfungsmaxima beliebig gefüllter Kautschukverschnitte im Glasübergang gemessen, so kann anhand der entsprechenden Eichbeziehung $G_F'' = G_0'' + b\phi$ der Anteil des Füllstoffs in der jeweiligen Phase ermittelt werden (Abb. 42). Dies gilt für alle Füllstoffe, denn Änderungen in der Höhe der Maxima des Verlustmodules sind abhängig vom Wechselwirkungspotenzial des Kautschuks mit dem Füllstoff. Am Beispiel eines NBR/BR-Verschnitts (50:50) ist ersichtlich, dass die Zugabe von bis zu 50 phr unbehandelter Kieselsäure eine, bezogen auf das Signal des reinen NBR, stark ausgeprägte Erhöhung des Dämpfungsmaximums der NBR-Phase bewirkt. Im Vergleich wird bei BR ein eher moderater Effekt beobachtet (Abb. 44).

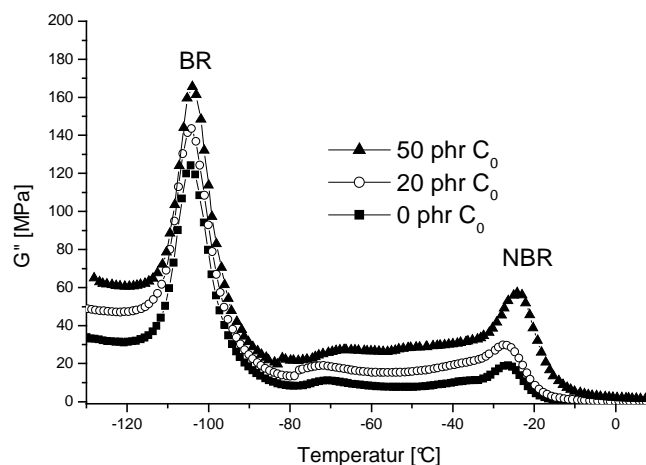


Abb. 44: Einfluss der Füllstoffkonzentration auf den Verlustmodul im Blend

Wird die aus den Eichgeraden ermittelte Steigung b (Abb. 42), als Maß für das Wechselwirkungspotenzials des jeweiligen Reinkautschuks, mit dem Anstieg der Amplitude des Verlustmoduls der separierten Kautschukphasen im Verschnitt (Abb. 44) verglichen, ergibt sich eine präferentielle Verteilung der Kieselsäure C_0 zugunsten des NBR, der ca. 69% des Füllstoffs beinhaltet.

Aus Abbildung 44 ist auch ersichtlich, dass in dem Temperaturbereich zwischen den T_g der Komponenten die Amplitude des Verlustmoduls durch die Zugabe des Füllstoffs signifikant angehoben ist. Frühere Untersuchungen haben zu der Vorstellung geführt, dass in dem Bereich zwischen den Dämpfungsmaxima der Beitrag der dynamisch beanspruchten Interphase zur Energiedissipation angezeigt wird [31]. Der beobachtete Amplitudenanstieg deutet an, dass ein Teil des Füllstoffs in der Interphase lokalisiert ist. Die hier vorgestellte sehr vereinfachte Vorgehensweise gibt lediglich den Verteilungskoeffizienten des in den Phasen lokalisierten Füllstoffs an, kann jedoch den Anteil in der Interphase nicht erfassen.

Durch die besseren Wechselwirkungen zwischen der polaren Kieselsäure und den ACN-Gruppen des NBR-Kautschuks wird die Füllstoffverteilung direkt beeinflusst. Die unpolaren Kettensegmente des BR-Kautschuks können das Angebot an wechselwirkenden Gruppen der Kieselsäureoberfläche nicht so gut nutzen.

An TEM-Aufnahmen ist diese Verteilung zugunsten einer Phase ebenfalls sehr gut zu erkennen.

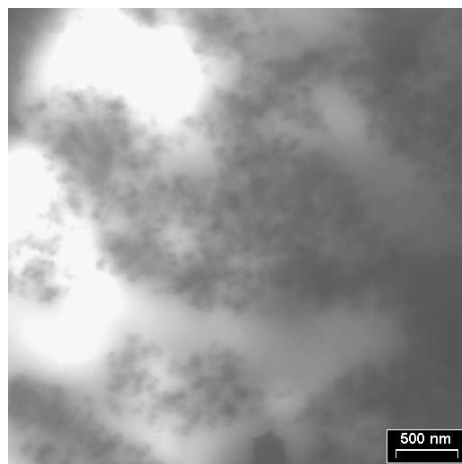


Abb. 45: TEM-Aufnahme NBR/BR-Blend (50:50), Füllgrad $\phi=0,085$

Die Kieselsäure befindet sich fast vollständig in der dunklen NBR-Matrix. Die helle BR-Phase ist scheinbar nicht gefüllt. Diese Aufnahme deckt sich mit den empirisch ermittelten Werten für die Verteilung der Kieselsäure in diesem Blendsystem.

3.4.2 Einfluss der Struktur, Oberfläche und der Silanolgruppendichte

Zu diesen Untersuchungen sind gefällte Kieselsäuren KS1-KS4 verwendet worden, die sich entweder in der Struktur und Oberfläche oder in der Oberflächenpolarität (SEARS-Zahl, Maß für die verfügbaren Silanogruppen) unterscheiden (Kenndaten siehe Kap. 5.1.3.1, Tab. 13).

Um den Einfluss der Struktur und Oberflächenpolarität der Kieselsäuren zu untersuchen, sind gefüllte NBR- und BR-Vulkanisate mit den diesen vier unterschiedlichen Kieselsäuren hergestellt und mittels DMA untersucht worden.

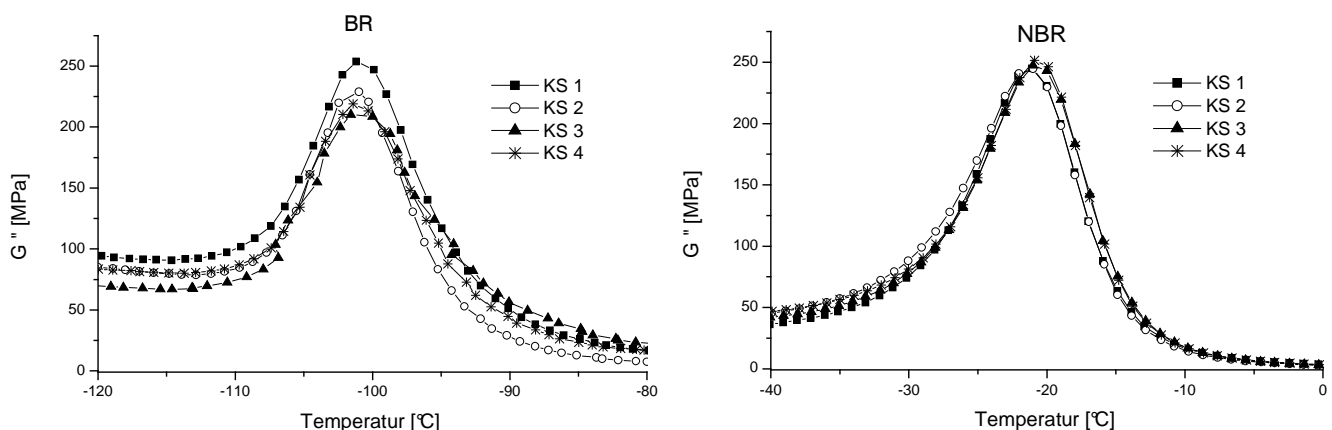


Abb. 46: Einfluss der Struktur der Kieselsäure auf den Verlustmodul bei gleichem Füllgrad ($\phi=0,2$)

Der Einfluss von unterschiedlichen Kieselsäuren auf das Dämpfungsmaximum und somit auf die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung ist im BR-Kautschuk signifikanter, da dieser die polaren Adsorptionsplätze der Kieselsäure schlecht nutzen kann. Jede positive oder negative Änderungen in der Anzahl der in Wechselwirkung tretenden Molekülsegmente sollte auf makroskopischer Ebene größere Unterschiede in den Eigenschaften hervorrufen. Der NBR Kautschuk mit polaren ACN-Gruppen kann praktisch sehr gut die Adsorptionsplätze der Kieselsäure nutzen. Änderungen der Art und Anzahl dieser Plätze scheinen für die Effizienz der Adsorption der NBR-

Segmente keine größeren Auswirkungen zu haben. Um den Einfluss von OH-Zahl bzw. Struktur der Kieselsäure zu deuten, wird sich daher auf die Auswertung des BR-Kautschukes beschränkt.

Auf den ersten Blick scheint eine erhöhte Searszahl auch eine größere Dämpfungsamplitude zu haben (Abb. 46). Doch der Einfluss der spezifischen Oberfläche der Kieselsäure ist deutlich größer. Um diesen Effekt besser darzustellen, wurde eine mathematische Anpassung gemacht, die die Abhängigkeit der SEARS-Zahl und Oberfläche gegen den maximalen Verlustmodul bei einem Füllgrad von $\phi=0,2$ darstellt (Abb 47). Dazu wurde eine Normierung der Kenndaten auf die Kieselsäure KS=1 durchgeführt.

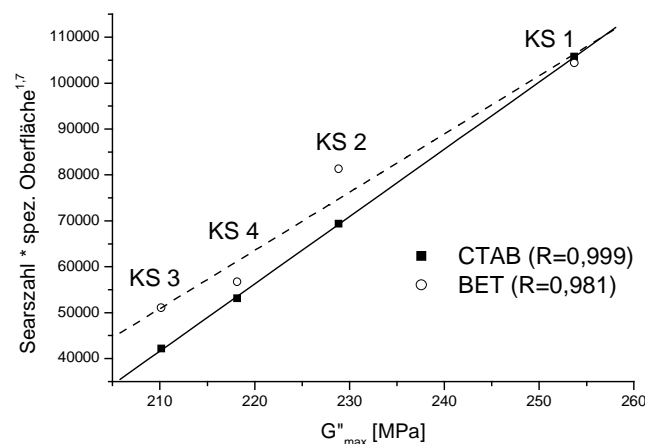


Abb. 47: Abhängigkeit der maximalen Dämpfungsamplitude von der spez. Oberfläche und der Oberflächenpolarität (SEARS-Zahl)

Durch diese mathematische Anpassung konnte eine lineare Abhängigkeit der maximalen Dämpfungsamplitude gefunden werden. Diese steigt mit der Anzahl der Silanolgruppen und den Oberflächenparametern. Aber es kann gezeigt werden, dass die Oberfläche (Struktur) einen deutlich höheren Effekt hervorruft als die Searszahl (Exponent 1,7). Die lineare Anpassung der CTAB-Oberfläche ist hierbei besser im Gegensatz zu der BET-Oberfläche. Der Grund hierfür ist in der Messmethode zu suchen. Das große Hexadecyltrimethylammoniumbromid-Molekül (CTAB-Methode) kann ähnliche Adsorptionsplätze belegen wie die

Polymersegmente, wogegen die BET-Oberfläche auch Aussagen zu den Mikroporen eines Füllstoff (N_2 -Adsorption) liefert. Diese Poren sind für das Polymer nicht zugänglich und verfälschen somit das Ergebnis.

Die Anzahl der Silanolgruppen (SEARS-Zahl) und die Größe der Oberfläche der Kieselsäuren sind ebenfalls für den Aufbau von interpenetrierenden Füllstoffnetzwerken verantwortlich. Die Stärke dieser kann durch amplitudenabhängige Messungen (Scherung) der Moduli bestimmt werden.

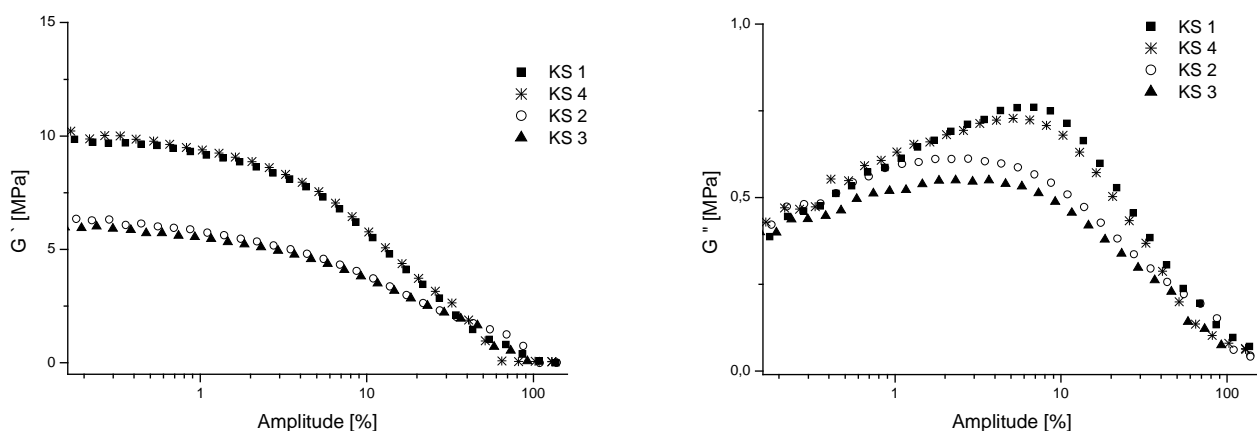


Abb. 48: Amplitudenabhängigkeit der Moduli („Payne-Effekt“)

Die Höhe von G' bei kleinen Amplituden wird als Beitrag des Füllstoffnetzwerks zur Verstärkung interpretiert (Kap. 3.3.1.2). In Abbildung 48 sind zwei Paare von Kieselsäuren mit etwa dem gleichen Verlauf zu sehen. Paar 1 (KS 1 und KS 4) hat einen erhöhten Speichermodul G' im Vergleich zu Paar 2 (KS 2 und KS 3). Der Unterschied ist hier wiederum in der spezifischen Oberfläche gegeben. Bei einer hohen Oberfläche ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Interpartikelwechselwirkungen der Füllstoffaggregate größer. Somit ist auch der Verstärkungsbeitrag des Füllstoffnetzwerks signifikant angehoben. Die Lage des Verlustmodulmaximums G''_{\max} kann als Anhaltspunkt für die Zerstörung des Füllstoffnetzwerks gelten, denn das Maximum ergibt sich durch die Energiedissipation bei der Zerstörung des Netzwerks. Der Wert ist abhängig vom Agglomerationszustand des Füllstoffs. Hier kann man ein Aufspalten der

Kieselsäurepaare mit dem Einfluss der Oberflächenpolarität in Verbindung bringen. Bei vergleichbarer Oberfläche der Füllstoffe wird ein zusätzlicher Beitrag zur Stabilität des Füllstoffnetzwerkes von den H-Brücken benachbarter Silanolgruppen erhalten. Dies drückt sich in einer Verschiebung des G''_{\max} zu höheren Deformationsamplituden aus.

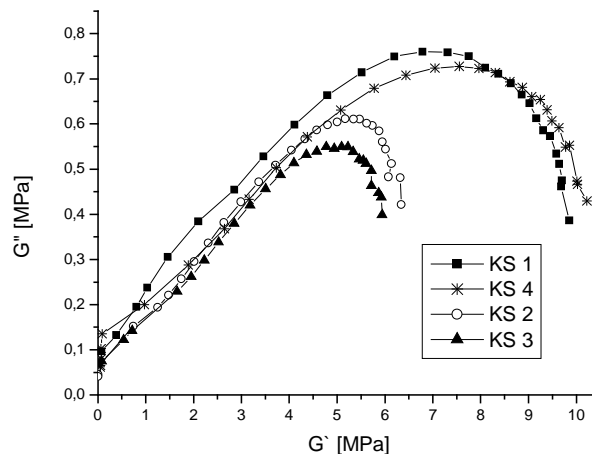


Abb. 49: Amplitudenunabhängige COLE-COLE-Darstellung

In der amplitudenunabhängigen COLE-COLE-Darstellung wird die Höhe und Lage sowie der Anstieg des Verlustmodulmoduls mit der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung in Verbindung gebracht. Bei großen Deformationen (kleinen G' - und G'' -Werten) entspricht der Anstieg dem Verlustfaktor. Der lineare Teil in der COLE-COLE-Darstellung ($G'' \sim G'$) wird als Beitrag der hydrodynamischen Verstärkung interpretiert. Der Anstieg ist abhängig vom Löslichkeitsparameter und wird durch Abgleiten von Polymerketten erklärt. Die Höhe und Lage der Maxima sind wieder durch das Aufbrechen des Netzwerkes bestimmt.

Da der amplitudenabhängige Modul stark von der Dispersion, d. h. von der Größe der Füllstoffaggregate nach dem Einmischen, beeinflusst wird, muss an dieser Stelle die Dispersion der unterschiedlichen Kieselsäuren diskutiert werden [51, 52].

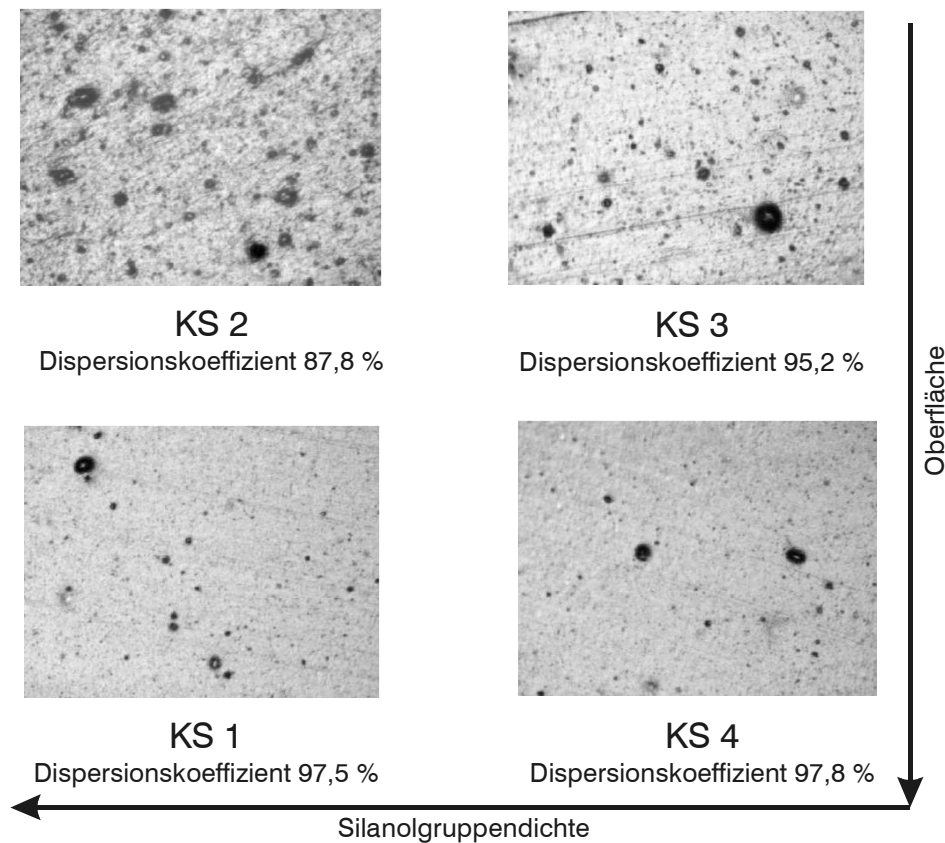


Abb. 50: Dispersionkoeffizienten der Kieselsäuren in BR-Kautschuk

Der Grad der Dispersion nimmt mit der Oberfläche der Füllstoffe zu, wogegen mit Erhöhung der Searszahl die Dispersion abnimmt. Der Dispersionsgrad hängt entscheidend von der Anzahl der Kautschuk-Füllstoff-Kontakte ab. Eine gute Wechselwirkung bewirkt eine gute Benetzung der Oberfläche des Füllstoffs und führt im weiteren Verlauf des Mischprozesses zu einem verbesserten Abbau der Füllstoffpartikel und somit zu einer besseren Dispersion, die sich in erhöhten mechanischen Kennwerten der Vulkanisate widerspiegelt [51-54]. Eine schlechte Dispersion sollte zu einem höheren Modul führen. Da aber die Vulkanisate mit der besseren Dispersion (KS 1 und KS 4) das stabilere Füllstoffnetzwerk aufbauen, kann ein Fehler durch eine schlechtere Dispersion ausgeschlossen werden.

Die in Kapitel 3.4.1 erfolgreich eingeführte einfache Methode zur Bestimmung der Füllstoffverteilung kann auch hier angewandt werden. Dazu werden Füllstoffkonzentrationsreihen der unterschiedlichen Kieselsäuren in Vulkanisaten der reinen Kautschuke hergestellt und mittels dynamisch-mechanischer Analyse die

Anstiege der Eichgeraden in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts $G_F'' = f(\phi)$ bestimmt. Anschließend werden diese Anstiege, die als ein Maß für die spezifische Wechselwirkung der Kautschuke mit der Füllstoffmatrix gelten, mit der G'' -Erhöhung im Blend für den jeweiligen Füllgrad verglichen.

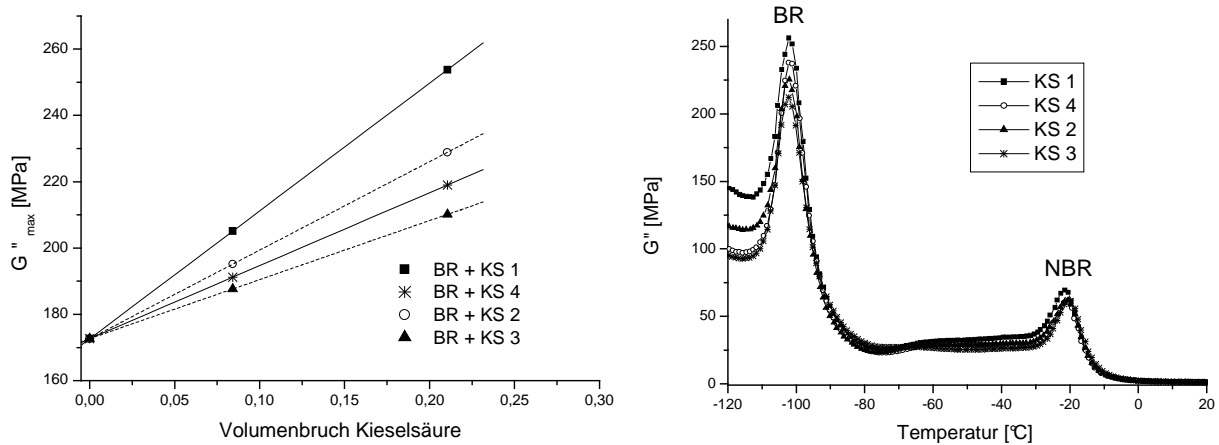


Abb. 51: Bestimmung der Füllstoffverteilung mittels Eichgeraden (links) und dynamisch-mechanische Analyse des Blendsystems (rechts) (NBR/BR=50/50, Füllgrad 20phr)

Die Änderungen der Anstiege der Eichgeraden sind besonders im reinen BR und in der BR-Phase des Verschnittes besonders deutlich ausgeprägt. Der unpolare BR reagiert damit empfindlicher auf die Änderung der Polarität des Füllstoffs. Dies spiegelt sich in der Füllstoffverteilung (Tab. 5) wieder.

Tabelle 5: Füllstoffverteilung

Kieselsäure	CTAB-Oberfläche [m ² /g]	SEARS-Zahl (Silanol-gruppendichte)	Füllstoffverteilung [%]	
			NBR-Phase	BR-Phase
KS 1	131	26,6	72	28
KS 2	102	26,7	70	30
KS 3	109	14,5	62	38
KS 4	128	13,9	60	40

In einem unverträglichen Blend aus Nitril- und Butadienkautschuk ist die Affinität der Kieselsäure immer zu der polaren Komponente (NBR). Unterschiede in der Anzahl der polaren Gruppen auf der Kieselsäure ergeben eine Verschiebung der Kieselsäureverteilung. Hier wird die Silanolgruppendichte zum alleinigen Parameter. Je geringer diese ist, desto mehr Kieselsäure ist in der BR-Phase.

3.4.3 Vergleich mit kommerziellen Rußen

Als Vergleich zu den unterschiedlichen Kieselsäuren wurden auch zwei unterschiedliche Ruße untersucht. Hierbei handelte es sich um N234 und um N990, die sich hinsichtlich ihrer Struktur und Oberfläche deutlich unterscheiden. N234 hat eine höhere Struktur und Oberfläche und besitzt hochenergetische Plätze auf der Oberfläche.

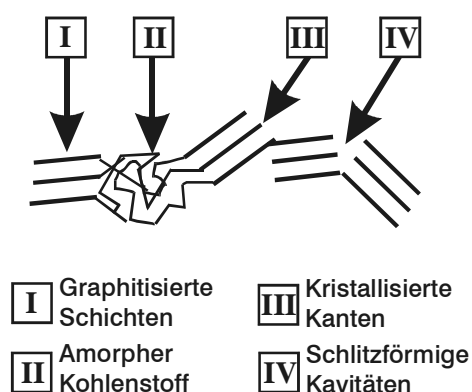


Abb. 52: Energetische Oberflächenstruktur der Ruße nach [180]

Diese vier Adsorptionsplätze weisen charakteristische Energien auf. Die Anzahl der hochenergetischen Plätze (Typ II-IV) nimmt mit der Abnahme des Partikeldurchmessers zu. Außerdem wird die Oberflächenaktivität durch den Herstellungsprozess mitbestimmt [181-183]. Aus Adsorptionmessungen von Polymeren aus Lösung auf die Oberfläche von Rußen konnte nachgewiesen werden, dass eine höhere Oberflächenaktivität eine höhere Wechselwirkungsstärke nach sich zieht [147, 184]. Diese höhere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung kann man ebenso wieder sehr gut mit Anstiegen aus der Eichbeziehung korrelieren.

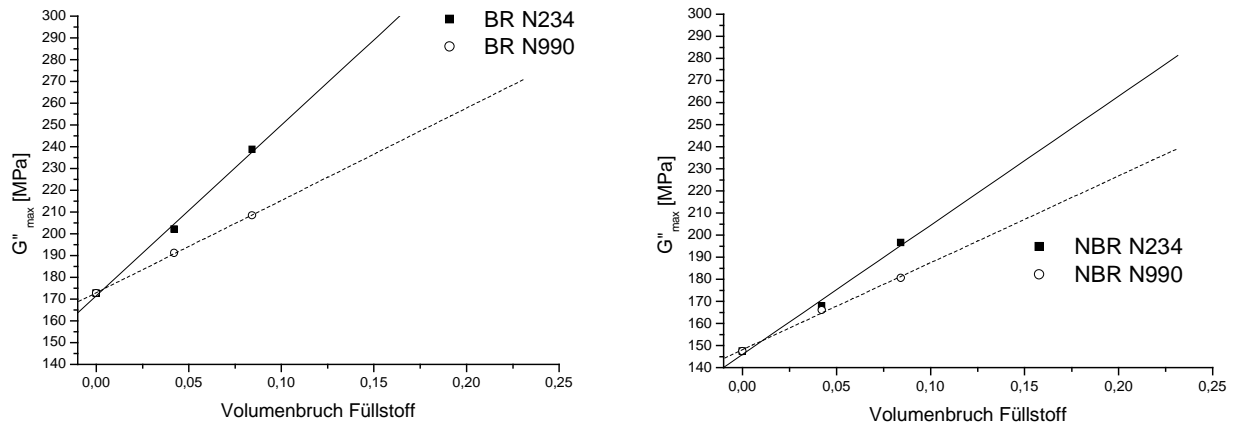


Abb. 53: Wechselwirkungspotential der Ruße

Bezogen auf die gleiche Masseneinheit stellt der hochstrukturierte Ruß N234 mehr Oberfläche zur Verfügung. Dies führt zu einer erhöhten Energiedissipation im Glasübergangsbereich. Die Anstiege der Eichgeraden sind für beide Kautschuke steiler. Die große Oberfläche führt demzufolge zu einer besseren Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung. Die Rußverteilung im Verschnitt der beiden Kautschuke lässt erkennen, dass sich die Füllstoffverteilung zugunsten von NBR ändert, wenn mehr hochenergetische Plätze vorhanden sind.

N234:	NBR-Phase 52%	BR-Phase	48%
N990:	NBR-Phase 40%	BR-Phase	60%

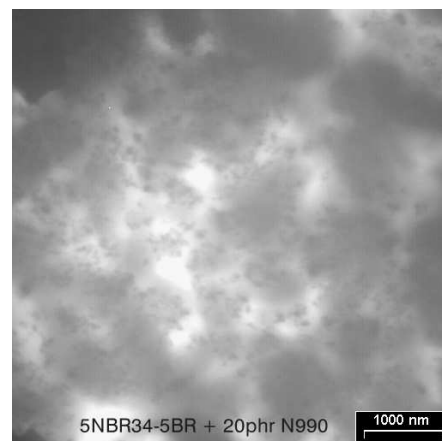
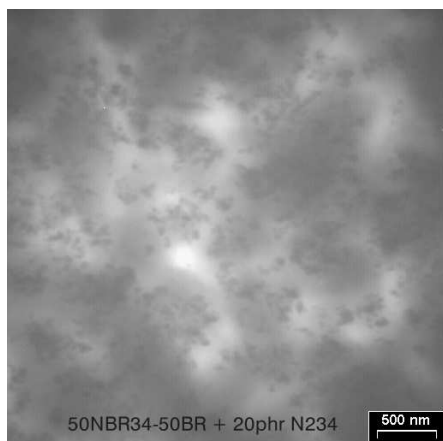


Abb. 54: Rußverteilung in den Polymerphasen

Aus den TEM-Bildern kann auf eine Gleichverteilung der Füllstoffe im Verschnitt geschlossen werden. Die mechanisch dynamische Analyse ist hier genauer. Aus der Auswertung der Eichgeraden sind bessere Ergebnisse möglich, da kleine Änderungen in der Füllstoffverteilung in TEM-Bildern schwer ersichtlich sind.

3.4.4 Einfluss von modifizierten Kieselsäuren

Die Untersuchungen zur Verstärkerwirkung von Füllstoffen mit unterschiedlichen Oberflächen ergaben eine große Abhängigkeit des Dämpfungsmaximums. Diese Abhängigkeit führt in einem unverträglichen Kautschukverschnitt zwangsläufig zu einer unterschiedlichen Verteilung der Füllstoffe in den diskreten Polymerphasen. Da die Kieselsäure außerdem eine hohe Oberflächpolarität besitzt, kann durch gezielte Abstufung der Hydrophilie durch eine Oberflächenmodifizierung der Einfluss der Silanolgruppen auf die resultierenden Eigenschaften von kieselsäuregefüllten Vulkanisaten untersucht werden. Hierbei sind die in Kapitel 3.2.5.2 modifizierten Kieselsäuren verwendet worden.

Blends mit den silanisierten Kieselsäuren wurden nach dem herkömmlichen Mischverfahren hergestellt. Die Auswirkungen sind sehr gut mit der dynamisch-mechanischen Analyse zu quantifizieren.

Der Effekt der Silanisierung wird unmittelbar durch die Änderung der Steigung der Eichgeraden $G_F'' = G_0'' + \phi b$ deutlich. Mit den silanisierten Kieselsäuren wird in BR eine wesentlich Erhöhung der Steigung der Eichgeraden erzielt (Abb. 55).

Bei gleicher Belegung der Kieselsäureoberfläche nimmt die Steigung in der Reihenfolge der Molekülgröße der Silane zu:



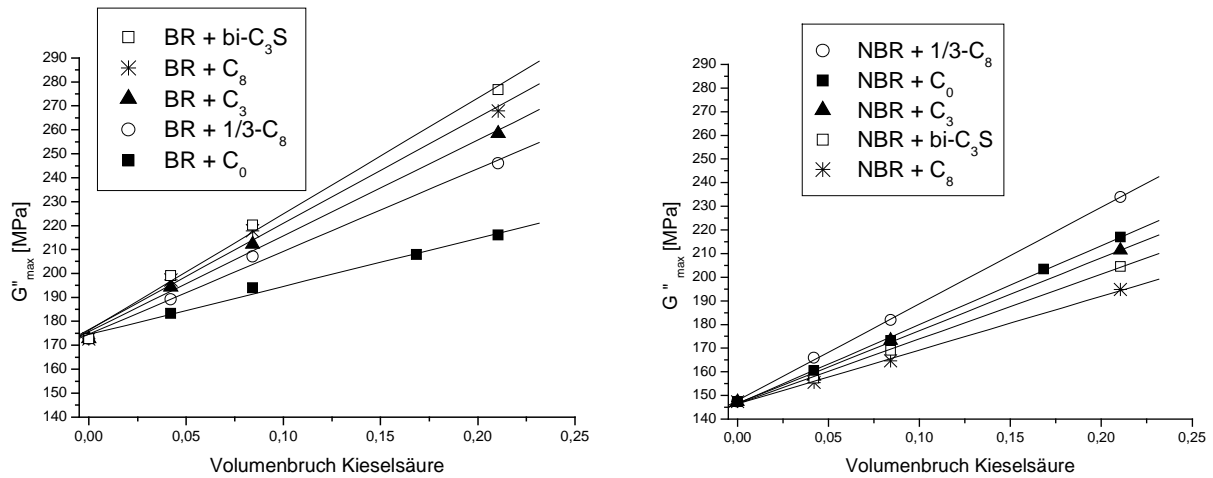


Abb. 55: Abhängigkeit des maximalen Verlustmodul von der Füllstoffkonzentration der eingesetzten Kieselsäuren (Eichgeraden)

Die teilsilanisierte Kieselsäure $1/3-C_8$, mit einer geringeren Belegung an Silan bedingt eine geringere Steigung als eine vollständig silanisierte Kieselsäure. Die aufgepfropfte Silanschicht intensiviert die Kautschuk-Füllstoff Wechselwirkung in BR und schwächt gleichzeitig das Wechselwirkungspotential zwischen den Füllstoffpartikeln. Erneut äußert sich dieses durch eine höhere Energiedissipation im Glasübergangsbereich (Abb. 55). Die Abstufung ist im polaren NBR genau umgekehrt, d.h. dessen Wechselwirkung mit einer nichtmodifizierten, gefällten Kieselsäure ist immer stärker als mit einer silanisierten Kieselsäure. Den geringsten Anstieg der Eichkurve verursacht gerade das Silan mit dem längsten Alkylrest.

Bei gleichem Umsatz der Silanolgruppen wird die Oberflächenaktivität der modifizierten Kieselsäuren bestimmt von dem Anteil der modifizierten Oberfläche und der chemischen Konstitution des Silans. Dieses Grenzflächenangebot wird spezifisch von der Kautschukmatrix genutzt.

Um den Einfluss der Kieselsäuren auf den Anstieg deutlicher zu sehen, wurden die Eichreihen normiert, d.h. die Eichpunkte wurden jeweils durch $G''_{\max}-C_0$ geteilt.

Tabelle 6: normierte Anstiege der Eichkurven

Kieselsäure	BR	NBR
C_0	1,00	1,00
$1/3-C_8$	1,73	1,15
C_3	2,14	0,90
C_8	2,33	0,59
$Bi-C_3S$	2,86	0,80

Wie dieser Wirkungsvergleich in beiden Kautschuken zeigt, reagieren gefüllte Systeme auf geringste chemisch-physikalische Unterschiede im Aufbau und Dimension der Phasengrenzschicht. Bereits Längenunterschiede von ca. 0,4 nm im Alkylrest des Silans reichen aus, um die Polarität des Füllstoffs signifikant zu verändern, was sich wiederum auf die Art und das Ausmaß der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und letztlich auf das dynamisch mechanische Eigenschaftsbild auswirkt. Eine gezielt durchgeführte Oberflächenmodifizierung mit mono- bzw. bifunktionellen Silanen ermöglicht diesen Ergebnissen zufolge eine genaue Einstellung eines gewünschten Wechselwirkungspotentials in einem vorgegebenen Kautschukverschnitt.

Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit IGC-Messungen, die an denselben Silanen durchgeführt wurden (Kap 3.3.2.4). Mit Erhöhung der Anzahl der C-Atome des Alkylrestes des Silans steigt das Wechselwirkungspotenzial der Kieselsäure zum unpolarem Polymer. Der Anstieg der Eichgeraden kann somit als ein Maß der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung angesehen werden.

Einen visuellen Eindruck von der verbesserten Polymer-Füllstoffwechselwirkung geben REM-Aufnahmen (Abb. 56). Hierbei wurde auf die Oberfläche von Vulkanisatschnitten geschaut. Ohne Silan zeigt sich, dass die Silica-Partikel keine gute Phasenbindung haben. Durch Silanzugabe wird die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung verbessert und somit zeigt sich, dass die Partikel deutlich besser an den BR-Kautschuk gebunden sind.

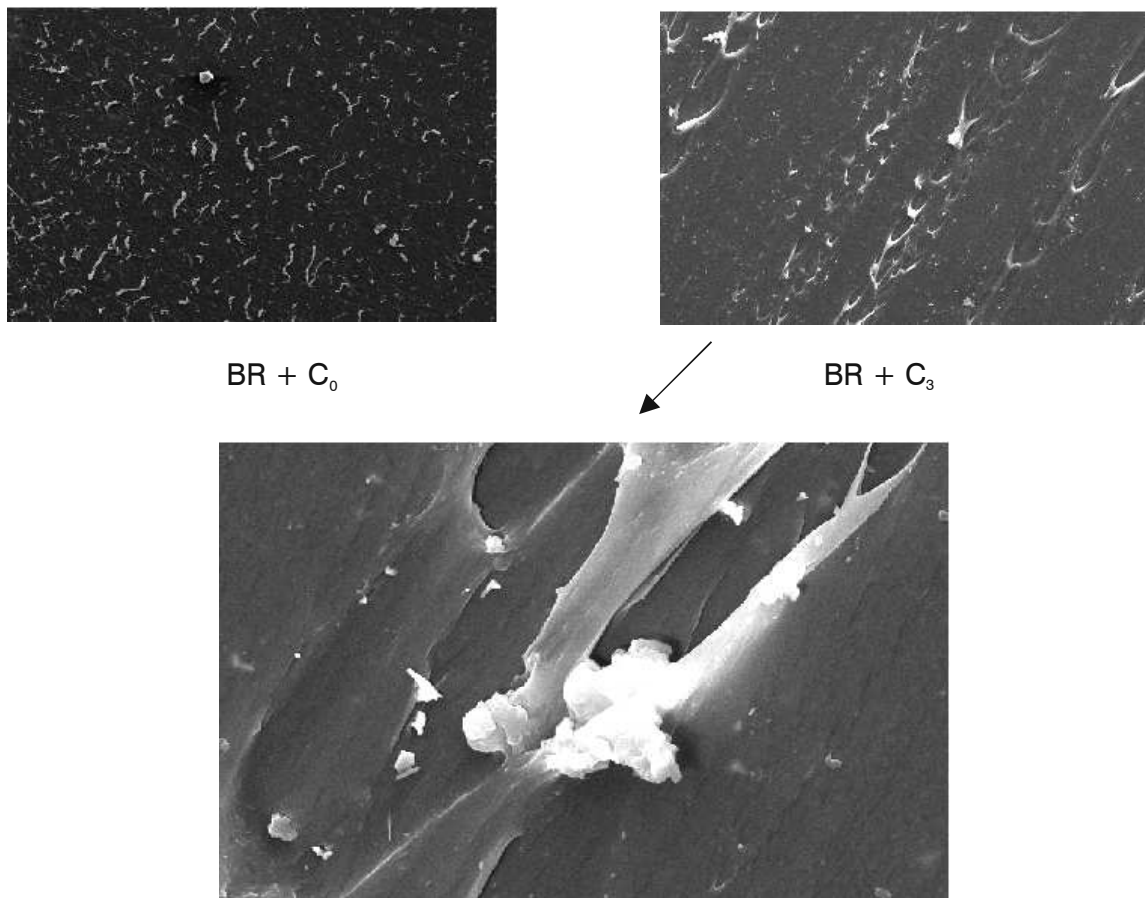


Abb. 56: REM-Aufnahmen von gefüllten BR-Vulkanisaten

Ergebnis ist ein REM-Bild, wo die Oberfläche augenscheinlich rauer ist. Die Partikel werden förmlich aus der Matrix herausgerissen. Da die umgebende Kautschukmatrix mit herausgerissen wird, ist dieses Bild tatsächlich ein Beweis dafür, dass BR-Silica-Wechselwirkung zunimmt.

Die unterschiedlichen Wechselwirkungen von den Reinkautschuken NBR und BR mit den graduell veränderten Oberflächenpolaritäten der Kieselsäure sind verantwortlich dafür, dass sich die unterschiedlichen Füllstoffe präferentiell in den Phasen verteilen.

Der Vergleich im Blend zeigt die gleichen Auswirkungen wie die Wechselwirkungen der Reinkautschuke mit den oberflächenmodifizierten Füllstoffen. Hier steigt ebenfalls bei Einsatz von C_8 der Verlustmodul im Glasübergang der BR-Phase, wogegen die Amplitude NBR-Phase sinkt (Abb. 57).

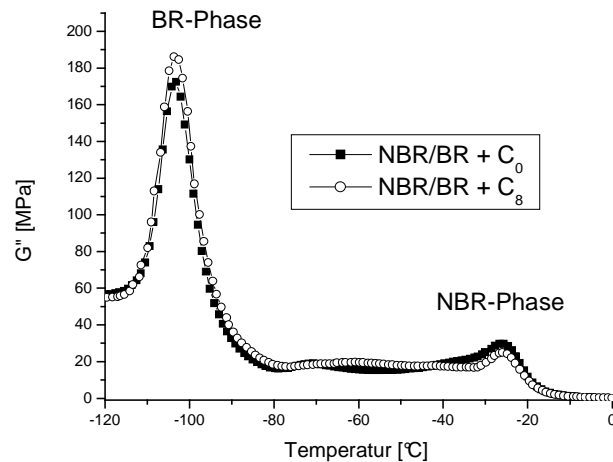


Abb. 57: Dynamisch mechanische Analyse der Blendsysteme

Durch dieses Verhalten wird die Füllstoffverteilung während des Mischens gesteuert. Die Füllstoffe verteilen sich in den Phasen, wo sie am besten mit den Kautschuken wechselwirken können.

Tabelle 7: Füllstoffverteilung (Füllstoffvolumenbruch $\phi=0,085$)

	C_0	$1/3-C_8$	C_3	C_8	bi- C_3S
NBR-Phase	70%	40%	35%	25%	25%
BR-Phase	30%	60%	65%	75%	75%

Dieses Verhalten einer silanisierten Kieselsäure ist gegensätzlich zu einer nicht modifizierten Kieselsäure. Da sich, auf Grund der Silanisierung, die Polarität der Oberfläche grundsätzlich ändert, ist die Füllstoffverteilung dementsprechend anders. Der Butadienkautschuk zeigt jetzt eine starke Affinität zur nunmehr silanisierten Kieselsäure. Diese nimmt in dem Maße zu wie die Polarität der Kieselsäure abnimmt. Diesen Einfluss kann man steuern, indem das verwendete Silan einen längeren unpolaren Alkyl-Rest besitzt und somit die nicht umgesetzten Hydroxy-Gruppen auf der Oberfläche der Kieselsäure besser abschirmen kann. Dies führt natürlich zu

unterschiedlichen Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen, aber auch zu unterschiedlichen Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen. Die Abschirmung der noch vorhandenen Hydroxy-Gruppen ist aber begrenzt, d.h. die Auswirkungen der Alkylkettenlänge des angebundenen Silans sind beschränkt. Ab einem C_8 -Alkylrest sind keine signifikanten Unterschiede mehr zu erkennen. Selbst bei Verwendung eines bifunktionellen Silans ist keine weitere Verschiebung der Kieselsäure zugunsten des Butadienkautschuks erkennbar.

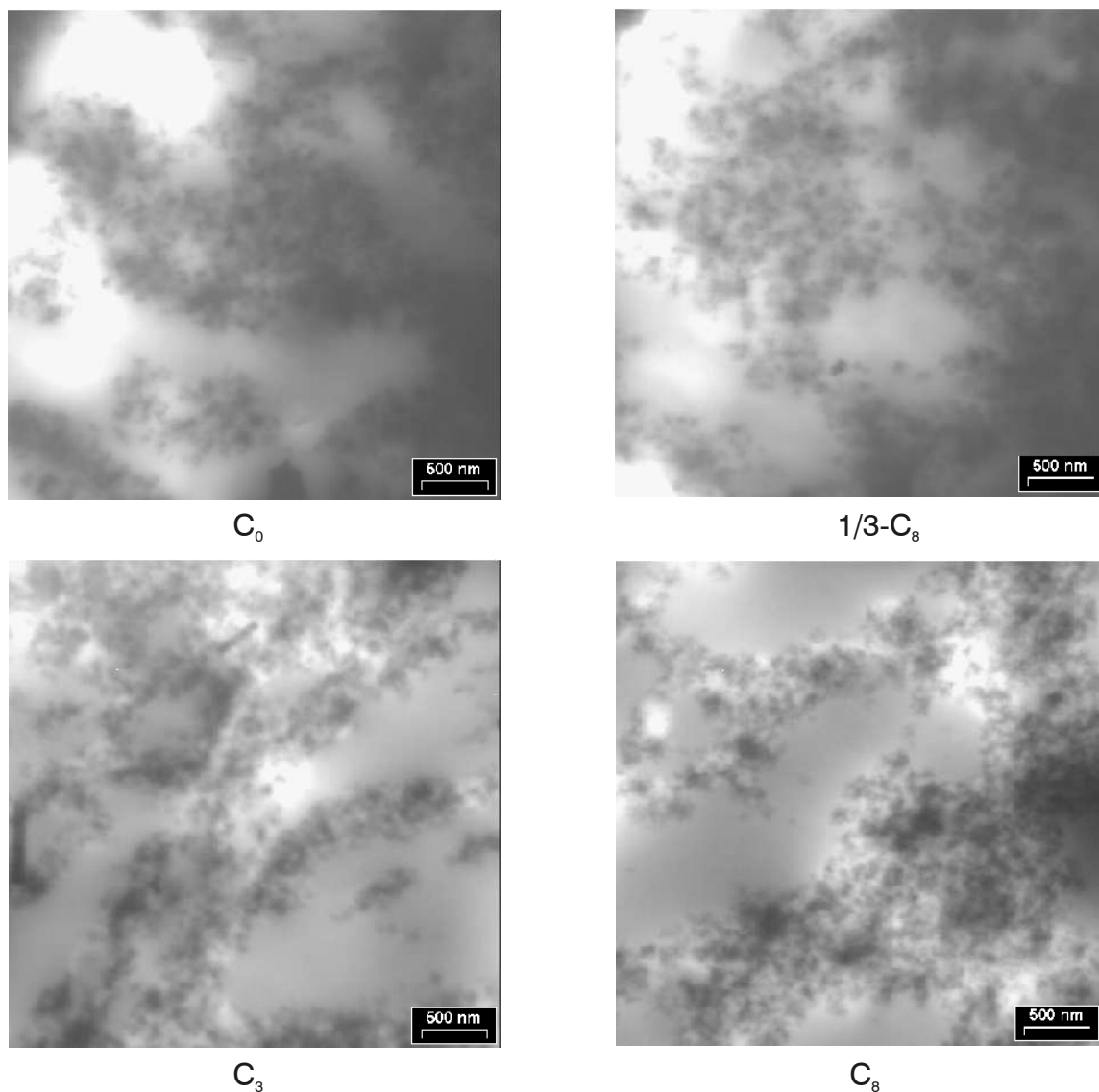


Abb. 58: TEM-Aufnahmen NBR/BR-Blend mit verschiedenen modifizierten Kieselsäuren

Bedingt durch die Kautschuk-Füllstoffwechselwirkung ist es nun möglich, durch eine graduelle Modifikation der Oberflächenpolarität die Kieselsäureverteilung in Polymerblends zu steuern. Bei der Verwendung der herkömmlichen Kieselsäure C_0 , ist die Verteilung des Füllstoffs sehr gut zu erkennen. Die Kieselsäure befindet sich fast vollständig in der dunklen NBR-Matrix. Die helle BR-Phase ist scheinbar nicht gefüllt. Die silanisierte Kieselsäure hingegen ist bevorzugt in der Phasengrenzschicht (C_3) und in der helleren BR-Matrix (C_8) zu sehen. Dies korreliert sehr gut mit den Auswertungen der Kieselsäureverteilung über die Eichkurven.

Der Einfluss der Silanisierung ist in diesem Blendsystem sehr ausgeprägt und deutlich an den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen. Durch Modifizierungen an der Oberfläche kann das Verhalten einer Kieselsäure im Blend gesteuert werden. Diese Eigenschaft beruht im Grunde darauf, dass eine bessere oder schlechtere Kautschuk-Füllstoffverträglichkeit vorliegt. Diese ist entscheidend für die Füllstoffverteilung in Polymerblends verantwortlich.

3.4.4.1 Interpartikelwechselwirkung der silanisierten Kieselsäuren

Der Löslichkeitsparameter der Kieselsäure ist nach einer Abschätzung wesentlich größer als die δ -Parameter von unpolaren und polaren Standardkautschuken (z. B. BR und NBR). Aus der großen Differenz der Löslichkeitsparameter ergibt sich eine schlechte Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Matrixkautschuk, so dass in allen Vulkanisaten ein ausgeprägtes Füllstoffnetzwerk vorliegt, dass hauptsächlich durch Silanolgruppen verursacht wird. Entsprechend wird ein hoher Speichermodul G' und ein stark ausgeprägtes nichtlineares viskoelastisches Verhalten beobachtet. Unpolare Kautschuke, die mit gefällter Kieselsäure gefüllt sind, haben im allgemeinen eine sehr niedrige Perkolationsschwelle als Folge einer ausgeprägten Interpartikelwechselwirkung,

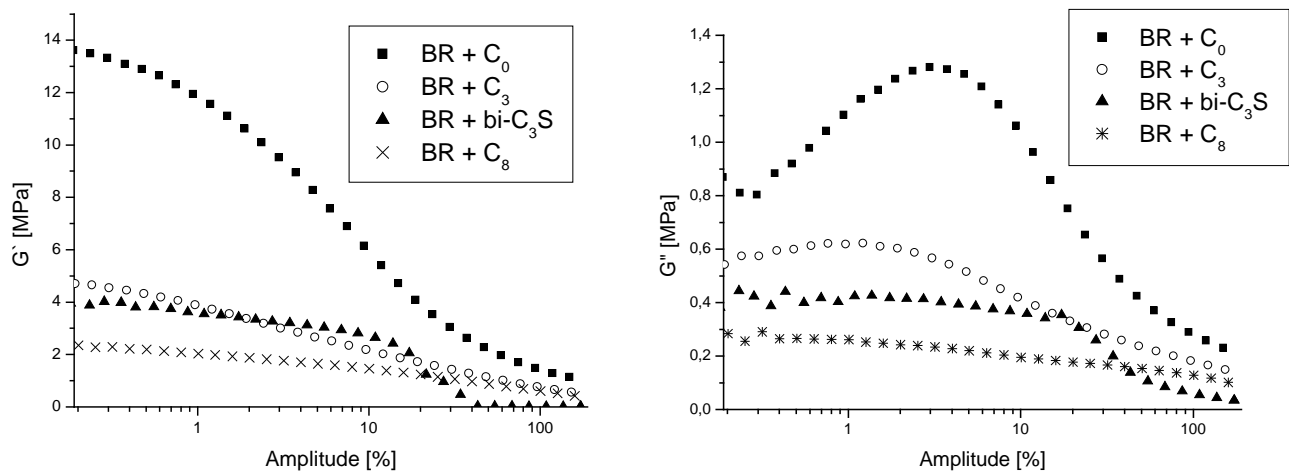


Abb. 59: Unterschiede in der Amplitudenabhängigkeit von G' und G'' bei Verwendung modifizierter Kieselsäuren
(Dynamischer Scherversuch an gefüllten BR-Vulkanisaten, $\phi=0,20$)

Die quantitative Silanisierung bewirkt einen prägnanten Abfall des G' bei kleinen Amplituden. Die Länge der Alkylkette des aufgepfropften Silans hat signifikante dynamisch mechanische Konsequenzen. Man kann einerseits davon ausgehen, dass durch die Minderung des Oberflächenpotentials Interpartikelwechselwirkungen in ihrer Intensität reduziert und daher Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen besser genutzt werden, wodurch eine Verschiebung der Perkolationsschwelle nach höheren Konzentrationen stattfindet. Andererseits sind die Füllstoffpartikel mit einer dünnen Schale umgeben, die flexiblere Füllstoff-Füllstoff-Kontakte erlauben sollte und daher dem gesamten Füllstoffnetzwerk mehr Elastizität verleiht. Als direkte Konsequenz der Silanisierung wird das Dämpfungsmaximum G''_{\max} im Bereich von 5-10 % Deformationsamplitude signifikant verringert und nach kleineren Amplituden verschoben (Abb. 60).

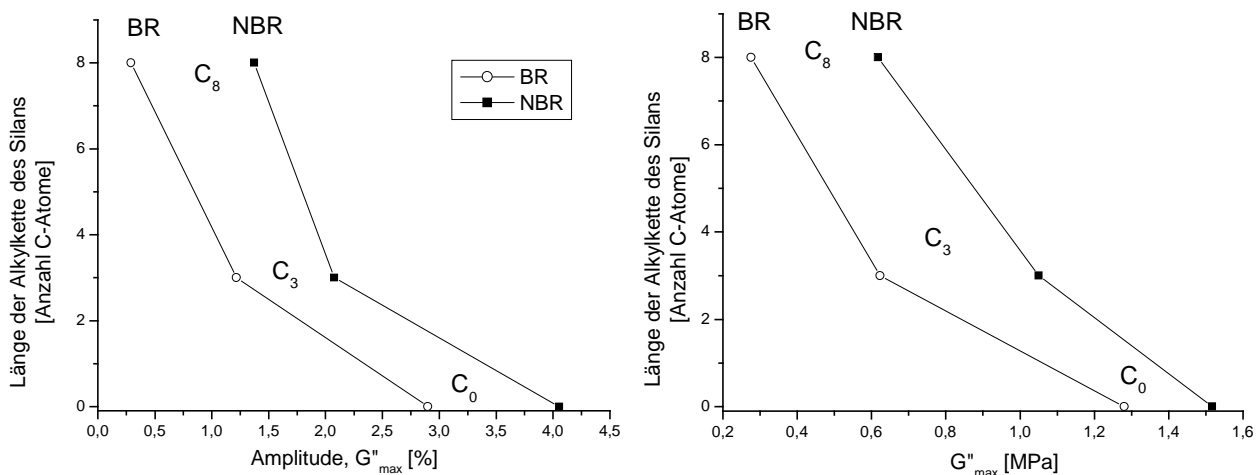


Abb. 60: Amplitudenabhängigkeit von G''_{\max}

Die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung wird verbessert, wenn die Kieselsäure mit Alkylgruppen modifiziert wird. Diese Verbesserung beruht darauf, dass die Löslichkeitsparameterdifferenz zwischen den eingeführten Alkylgruppen und dem BR-Kautschuke niedriger ist als beim Einsatz unmodifizierter Kieselsäure. Nach einer Abschätzung liegt der δ -Parameter vollständig alkylmodifizierter Partikel unterhalb des δ -Parameters von BR-Kautschuk. Die Alkylgruppen schirmen die polare Oberfläche der Kieselsäure zwischen den Pfropfästen sterisch ab, so dass die Bildung von starken polaren Bindungen mit der Matrix oder mit anderen Partikeln ausgeschlossen ist. Diese Änderungen werden an einer Verschiebung von G''_{\max} zu niedrigeren Amplituden und an dem kleineren Wert des Verlustmodulmaximums deutlich. Das Füllstoffnetzwerk kann der äußeren Deformation schon bei sehr kleinen Amplituden nicht widerstehen und bricht zusammen.

Wegen der größeren Unverträglichkeit der Komponenten weisen NBR-Vulkanisate, die alkylierte Kieselsäure enthalten, eine niedrige Perkolationsschwelle des Füllstoffnetzwerks auf und zeigen deshalb gegenüber BR-Vulkanisaten größere G'_0 - und G''_0 -Werte. Auch das NBR-Vulkanisat, das unmodifizierte Kieselsäure enthält, weist gegenüber vergleichbaren BR-Vulkanisaten höhere Modulwerte auf. Dieses ist jedoch auf eine bessere Adsorption des NBR auf die polare Kieselsäureoberfläche zurückzuführen, die durch H-Brückenbindungen ermöglicht wird (siehe Abb. 43).

Dadurch wird der effektive Volumenbruch des Füllstoffs größer, und es werden deshalb höhere Modulwerte gemessen.

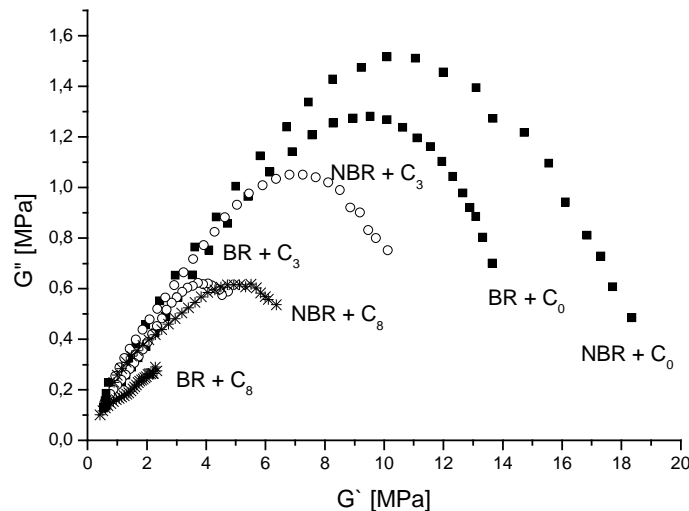


Abb. 61: Cole-Cole-Darstellung an gefüllten BR- und NBR-Vulkanisate (Dynamischer Scherversuch in Abhängigkeit der Kieselsäuremodifizierung)

Es ist interessant, dass in der Cole-Cole-Darstellung der Butadienkautschuk, der mit der Kieselsäure C₈ gefüllt ist, keinen Payne-Effekt mehr zeigt. Der Verlustmodul G'' ist streng linear vom Speichermodul G' abhängig. Diese Linearität zeigen alle gefüllten Systeme, und sie wird als Beitrag der hydrodynamischen Verstärkung interpretiert (bei kleinen G' - bzw. G'' -Werten). Im weiteren Verlauf der Kurve ändert sie sich nicht und läuft auch durch kein Maximum. Dies bedeutet, dass in dem System BR+C₈ keine Verstärkung durch ein Füllstoffnetzwerk auftritt, sondern nur der Anteil der hydrodynamischen Verstärkung wirksam ist.

Die Silanisierung der Kieselsäure führt zur Verbesserung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung, so dass sich ein schwächeres Füllstoffnetzwerk ausbildet. Zusätzlich werden H-Brückenbindungen zwischen den Kieselsäureaggregaten durch die Silanisierung unterbunden, so dass die Festigkeit des Füllstoffnetzwerks

reduziert wird und der Wendepunkt (WP) des Speichermoduls bei einer geringeren Deformation beobachtet wird.

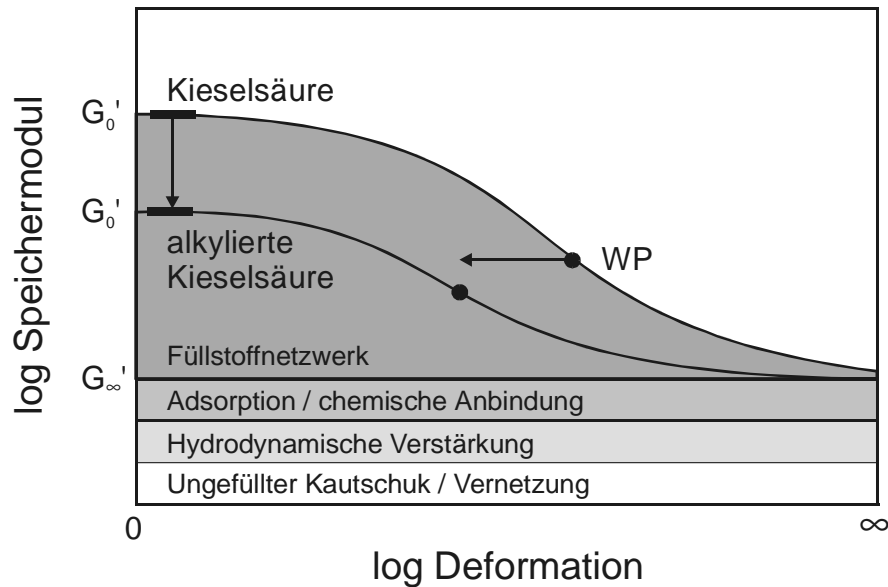


Abb. 62: Amplitudenabhängige Änderungen des Moduls bei Verwendung von silanisierter Kieselsäure

Diese Eigenschaftsverbesserungen werden nicht nur durch eine höhere Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung hervorgerufen, sondern als Folge davon ist ebenso eine bessere Dispersion der Füllstoffpartikel dafür verantwortlich.

3.4.4.2 Dispersion der modifizierten Kieseisäuren

Aus Untersuchungen der dynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Füllstoffdispersion (Kap. 3.2.3) ist bekannt, dass eine gute Dispersion bei geringer Deformation zu einer Abnahme der Moduli und der Mischungsviskositäten führt [185-187]. Auf Grund der geringeren Löslichkeitsparameterdifferenz zwischen dem hydrophobiertem Füllstoff und der Kautschukmatrix sinkt die Grenzflächenspannung, und die Agglomeration der Füllstoffpartikel ist gemindert.

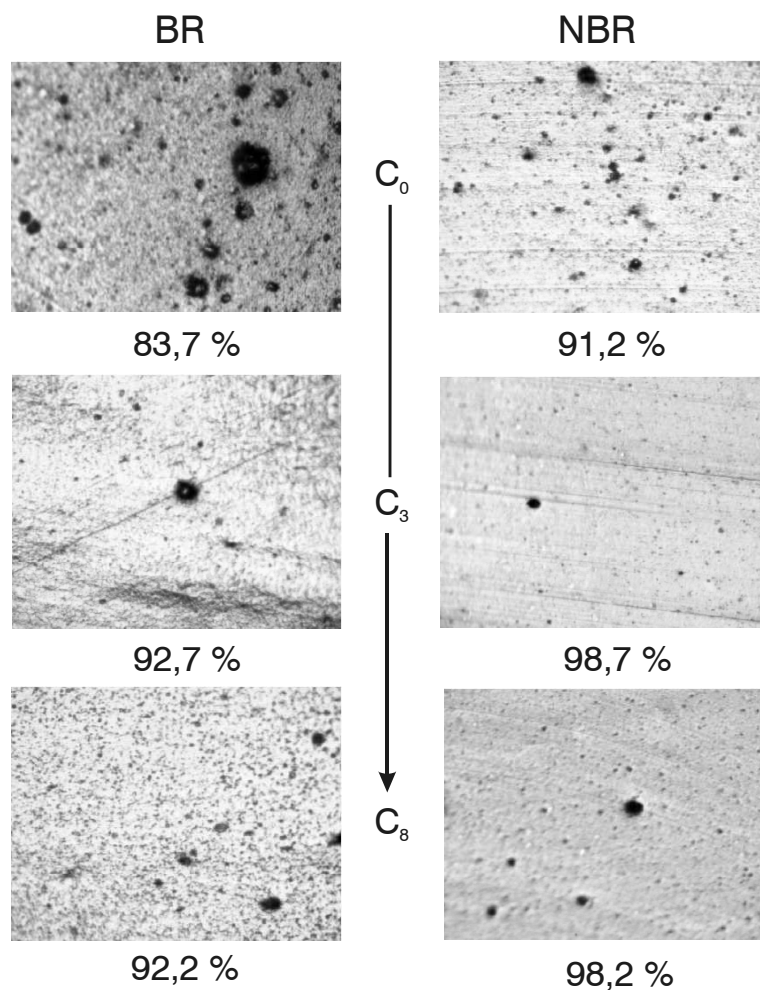


Abb. 63: Abhängigkeit der Dispersion von der Oberflächenpolarität der Kieseisäuren

Daher wirkt sich die geänderte Oberflächenaktivität direkt auf die Dispersion des Füllstoffs aus, d. h. auf den im Mischprozess erreichten Grad des Abbaus von Füllstoffagglomeraten. Wird durch die Modifizierung der Oberfläche die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen erhöht und die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen

vermindert, so wird unter vorgegebenen Mischbedingungen immer eine bessere Dispergierung in der Kautschukmatrix erreicht. Da silanisierte Kieselsäuren im Vergleich zu der nichtmodifizierten Kieselsäure sowohl in NBR als auch in BR zu einer besseren Dispergierung führen (Tab. 8), besteht Grund zu der Annahme, dass die Bildung einer anteiligen oder vollständigen hydrophoben Grenzschicht das Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungspotential stärker schwächt und die Agglomerate somit leichter abgebaut werden, als dies durch Dipol-Dipol Wechselwirkungen oder H-Brückenbindungen zwischen NBR und nichtmodifizierter Kieselsäure erreicht werden kann.

Zur Dispersion der modifizierten Kieselsäuren ist daher eine geringere Mischdauer als bei unmodifizierten Kieselsäuren notwendig. Gleichfalls wird die Viskositätserhöhung beim Inkooperieren des Füllstoffs in die Kautschukmatrix herabgesetzt.

Tabelle 8: Dispersion der modifizierten Kieselsäuren

Kieselsäure	Dispersionsgrad [%]	
	NBR	BR
C ₀	91.2	83.7
C ₃	98.7	92.7
C ₈	98.2	92.2
bi-C ₃ S	98.4	92.5

Die durch Oberflächenmodifizierung verbesserte Dispersion der Kieselsäure führt in beiden Kautschuken zu einer Erhöhung der Füllstoff-Kautschuk-Grenzfläche, die extensiv zur Physisorption in der Schmelze genutzt wird.

3.4.4.3 Zugversuch

Die Zug-Dehnungskurve zeigt mit zunehmender Hydrophobierung der Vulkanisate eine Abnahme der Spannungswerte bei gleichzeitiger Erhöhung der Reißdehnungen.

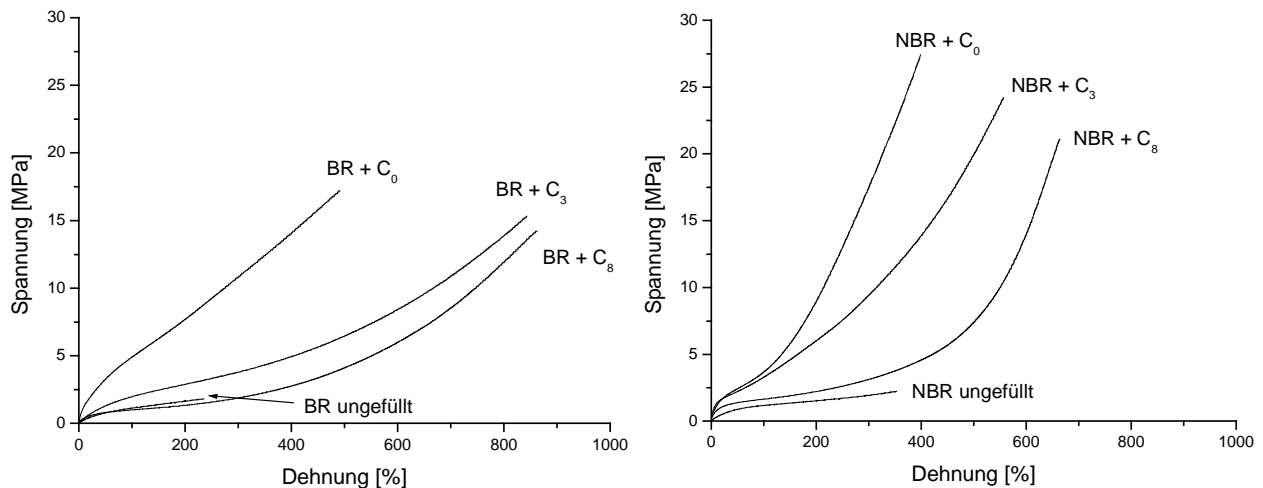


Abb. 64: Zug-Dehnungskurven

Durch die Zunahme des Dispersionskoeffizienten und durch reduzierte Füllstoff-Füllstoffkontakte, hervorgerufen durch die unterschiedliche Silanisierung der Füllstoffe, kann dieser Effekt erklärt werden. Größere feste Partikel (nicht dispergierte Agglomerate) können Risse in der Probe initiieren. Die allgemein höheren Werte der Bruchspannung von NBR- gegenüber BR-Kautschuk sind bedingt durch polymerspezifische Gründe. Der hoch-1,4cis-BR ist sehr flexibel und kann äußeren Kräften durch Abgleiten der Kette entgegenwirken. Diese Tendenz kann durch Minderung der Grenzflächenspannung zum Füllstoff verstärkt werden. Aus diesem Grund wird BR-Kautschuk als Komponente für einen besseren Abriebwiderstand im Reifensektor eingesetzt.

3.4.5 Einfluss von Weichmacheröl

Die Verwendung von Weichmacherölen ist in der Industrie weitverbreitet, um gewünschte Eigenschaften zu erreichen oder um den Herstellungsprozess zu vereinfachen. Sie erleichtern das Einmischen von Füllstoffen in den Kautschuk und ermöglichen damit eine niedrigere Mischtemperatur. Dadurch kann eine erhöhte Prozesssicherheit gewährleistet werden, da die Anvulkanisation verhindert wird. Außerdem fördern sie die Eigenklebrigkeit und Verschweißbarkeit von Mischungen.

Der Einfluss von Weichmacherölen auf die Kieselsäureverteilung wurde in einem NBR/BR-Blend mit 10 phr Ingral W450 untersucht. Dieses Prozessöl ist ein hocharomatischer Weichmacher. Es wurden zwei unterschiedliche Kieselsäuren eingesetzt. Zum einen wurde Ultrasil 7000GR und zum anderen eine silanisierte Form (C_3) verwendet.

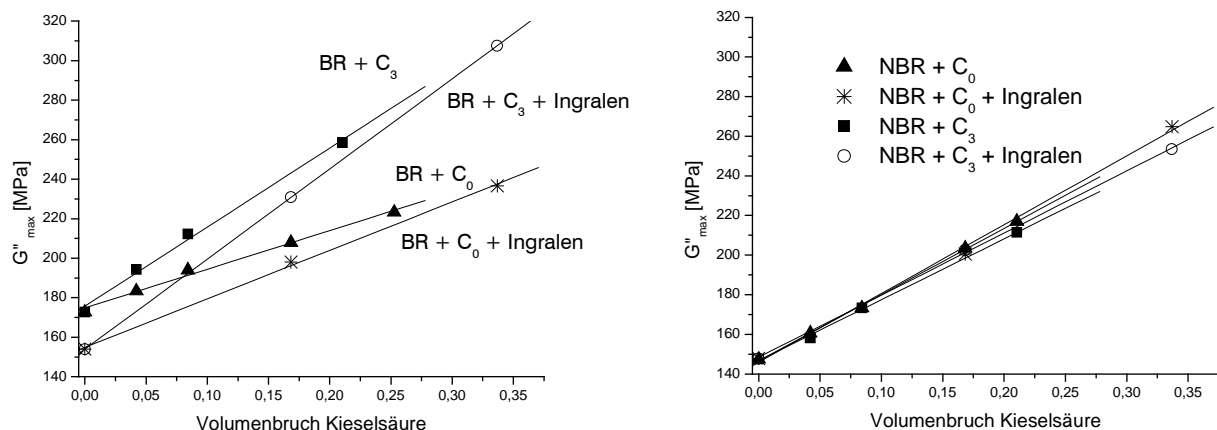


Abb. 65: Einfluss des Weichmacheröls Ingral auf den maximalen Verlustmodul

Der Anstieg der Eichgeraden des BR-Kautschuk ist deutlich beeinflussbar durch den Einsatz von Weichmacherölen. Im NBR-Kautschuk sind durch das aromatische Öl die Änderungen deutlich kleiner, wenn nicht sogar vernachlässigbar. Der Modul des ungefüllten ölverstreckten BR-Kautschuks ($\phi=0$) ist geringer im Vergleich zu keiner

Ölzugabe. Hier wird der Weichmachereffekt sehr deutlich, der eine Abnahme der Moduli verursacht. Mit Konzentrationserhöhung der Kieselsäure nimmt der Effekt ab. Das Öl tritt mit den Polymersegmenten um die freien Adsorptionsplätze der Kieselsäure in Konkurrenz. Bei höheren Füllstoffkonzentrationen nähern sich die Verlustmodulmaxima an. Das bedeutet, dass das Öl bevorzugt die Adsorptionsplätze belegt und dadurch dem Polymer als Weichmacher nicht mehr zur Verfügung steht. Das Öl wird durch den Füllstoff aufgebraucht. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt bei Einsatz von silanisierter Kieselsäure. Die Ölzugabe kann einen zusätzlichen Effekt durch zusätzliche Hydrophobierung der Silica-Oberfläche bedingen.

Das bedeutet natürlich, dass das Öl die Polymer-Füllstoffwechselwirkung ändern kann und sollte, da durch den Weichmachereffekt Änderungen in der Phasenmorphologie sowie der Phasenverträglichkeit eintreten.

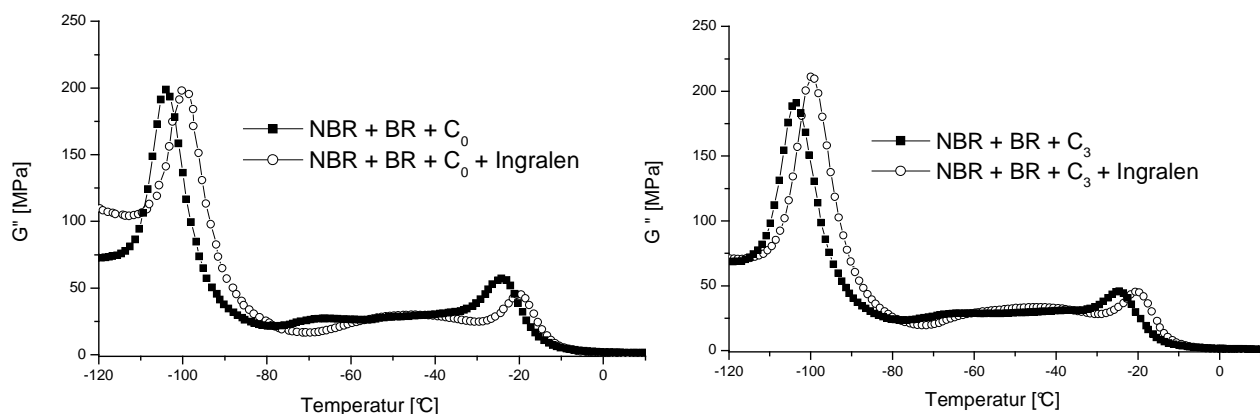


Abb. 66: Einfluss des Weichmacheröls auf die Phasenmorphologie des Verschnittes

Durch den Einsatz von hocharomatischem Öl wird eine Erhöhung der Glasstemperatur (G''_{\max}) von ca. 4°C beobachtet.

Da der NBR im Gegensatz zu BR eine relativ schwache Beeinflussung der Verlustmoduländerung durch Einsatz von Weichmacheröl zeigt, ist die Kieselsäureverteilung unterschiedlich.

Tabelle 9: Beeinflussung der Füllstoffverteilung durch Zugabe von Öl

	C_0	$C_0 + \text{Ingralen}$	C_3	$C_3 + \text{Ingralen}$
BR-Phase	30	45	65	75
NBR-Phase	70	55	35	25

In allen Fällen bewirkt eine Zugabe von aromatischen Weichmacherölen eine Verschiebung des Füllstoffes zugunsten des BR-Kautschuks. Die zusätzliche Abschirmung der freien Silanolgruppen bewirkt eine Reduzierung der NBR-Füllstoffwechselwirkung und erhöht die BR-Füllstoffwechselwirkung. Dieser Effekt verringert sich mit Erhöhung der Füllstoffkonzentration. Die Kieselsäureverteilung kann somit auch über den Zusatz an Weichmacheröl eingestellt werden.

3.4.6 Füllstofftransfer

Um den Einfluss der unterschiedlich modifizierten Kieselsäuren auf die Blendmorphologie, die Verteilung der Kieselsäure und den daraus resultierenden Füllstofftransfer zwischen den Phasen zu bestimmen, wurde ein NR/NBR-Blendsystem (34% Acrylnitril) mit Ultrasil 7000GR hergestellt und ausgewertet. Die unterschiedlichen Verteilungen der Füllstoffe können hier sehr gut mittels TEM-Mikroskopie verfolgt werden, da der Kontrast der NR-Phase und der NBR-Phase sehr gut ist (vgl. Kap. 3.1.4).

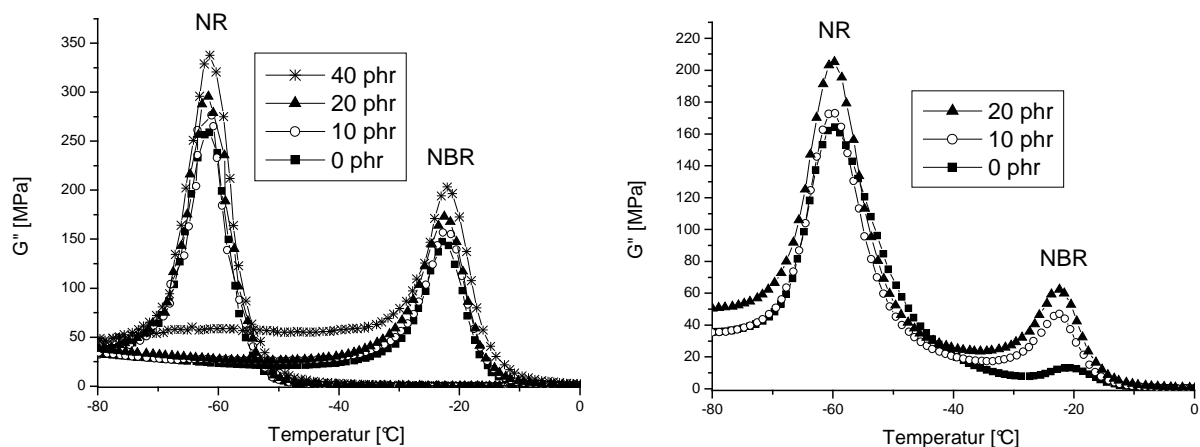


Abb. 67: Erhöhung des Verlustmodules in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration (mit Kieselsäure C_0 gefüllt)

In allen Fällen bewirkt eine Konzentrationserhöhung des Füllstoffs wieder ein Ansteigen des Verlustmodules. Die Zugabe von Kieselsäure bewirkt eine erhöhte Energiedissipation im Glasübergangsbereich. Durch Einsatz von silanisierter Kieselsäure (C_3) sollte aber ein signifikant anderes Verhalten der Höhe des Verlustmodules der jeweiligen Kautschuke erreicht werden.

Die Anstiege der Eichgeraden zeigen wieder ein typisches Bild für einen Blend mit hoher Lösungsmittelparameterdifferenz. Durch die Silanisierung des Füllstoffs wird die Verträglichkeit des Naturkautschuks zum Füllstoff deutlich angehoben, die δ -Parameter nähern sich an.

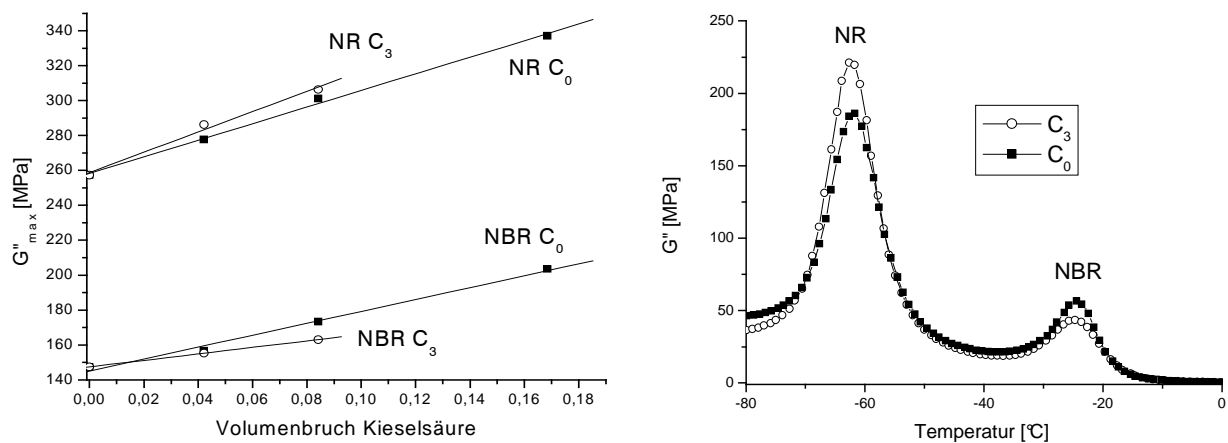
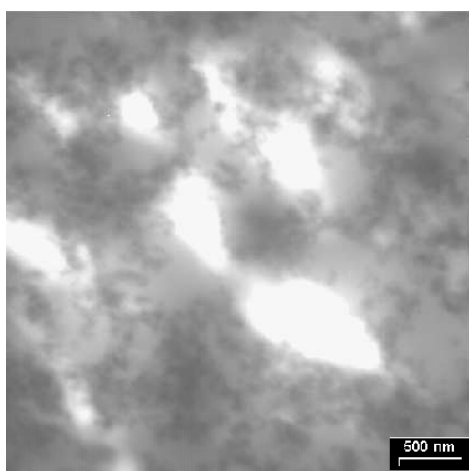


Abb. 68: Änderung des Verlustmoduls beim Einsatz silanisierter Kieselsäure

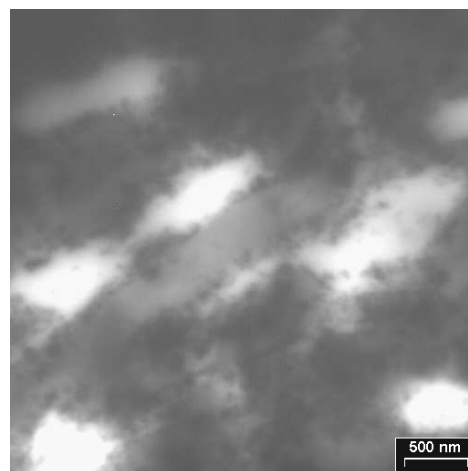
Bedingt dadurch steigt die Eichgerade des reinen Naturkautschuks und auch das Verlustsignal der NR-Phase im Blend an. Gegensätzlich dazu ist das Verhalten des NBR-Kautschuks (Kap. 3.4.1). Diese Unterschiede bestimmen im Wesentlichen die Verteilung der Kieselsäuren in den Polymerphasen.

Tabelle 10: Füllstoffverteilung

Füllstoff	NBR-Phase	NR-Phase
C_0	75 %	25 %
C_3	52 %	48 %



NBR + NR + C_0



NBR + NR + C_3

Abb. 69: TEM-Aufnahmen: Füllstoffverteilung

Die Unterschiede der beiden Kieselsäuren zeigen sich auch hier in der Füllstoffverteilung. Die unsilanisierte Kieselsäure zeigt starke Affinität zu der dunklen NBR-Matrix, wogegen die silanisierte Kieselsäure sich größtenteils in der Phasengrenzschicht befindet. Im Vergleich der Domänengröße fällt auf, dass diese deutlich kleiner wird, wenn alkylierte Kieselsäure in diesen unverträglichen Blend eingesetzt wird. Hieraus wird deutlich, dass der Füllstoff unter Umständen eine phasenvermittelnde Wirkung besitzt und diese von der Modifizierung der Oberflächenpolarität abhängt.

Die nicht modifizierte Kieselsäure C_0 ist zum größten Teil in der NBR-Phase lokalisiert und ist Ausdruck eines Verteilungsmechanismus, der bei langen Mischzeiten in einen Gleichgewichtszustand führt. Der Füllstoff kann sich in einem Verschnitt, bedingt durch die unterschiedlichen Wechselwirkungsparameter der Komponenten, in den diskreten Polymerphasen verteilen.

Um der Frage nachzugehen, wie sich eine polare Kieselsäure in der Mischung verhält, wurde die Mischreihenfolge umgestellt. Es wurden nicht zuerst die Kautschuke und anschließend die Kieselsäure eingemischt, sondern die ganze Kieselsäure wurde mit dem Naturkautschuk gemischt. Erst anschließend wurde der Masterbatch mit dem NBR verschnitten. Hierbei sollte ein Phasentransfer der Kieselsäure von der NR-Phase in die NBR-Phase erfolgen und wiederum in einem Gleichgewichtszustand enden. Der Füllstofftransfer findet immer dann statt, wenn sich der Füllstoff zunächst in einer Phase befindet, zu der eine geringere Wechselwirkung besteht und während des Mischens ein Kontakt zu der Phase mit dem gut wechselwirkenden Polymer hergestellt wird. Der Prozess wird von vielen Parametern, wie z.B. Mischparameter, Viskosität der Kautschuke und der Benetzbarkeit der Kautschuke, stark beeinflusst.

Nach jeweils einer Minute wurde eine Probe der Mischung entnommen und in flüssigem Stickstoff abgekühlt, um eine Nachorganisation der Füllstoffpartikel zu unterbinden. Anschließend wurden Ultradünnschnitte der Mischungsproben hergestellt und diese unter dem TEM betrachtet.

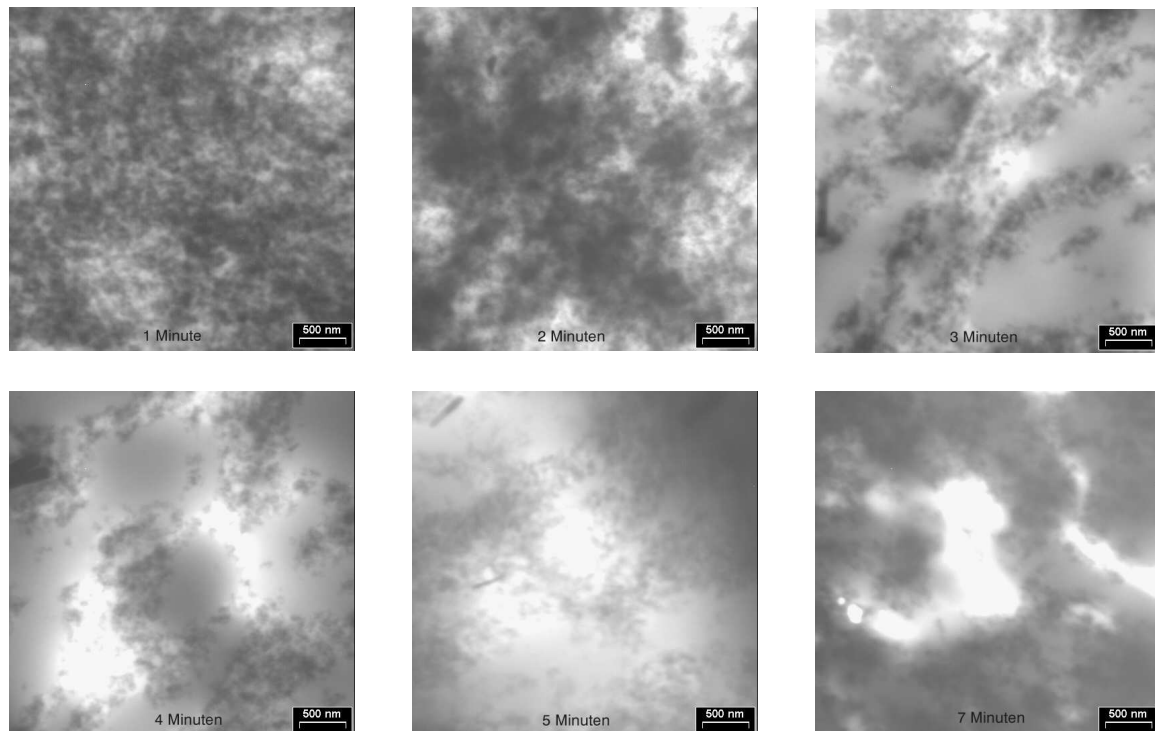


Abb. 70: Kieselsäuretransfer in einem NR/NBR-Blend während des Mischens

Nach einer 1 Minute Mischzeit zeigt das Bild die hochgefüllte NR-Phase, die noch nicht mit NBR vermischt wurde. Während der nächsten Mischminuten wechselt die Kieselsäure die Kautschukmatrix. Der Transfer geht von der hellen NR-Phase zur dunklen NBR-Phase, wobei sie sich nach 3 Minuten hauptsächlich in der Interphase befindet. Der Prozess verläuft sehr schnell. Nach 7 Minuten ist die Kieselsäure vollständig in der NBR-Phase.

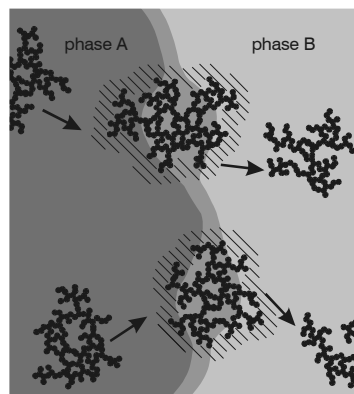


Abb. 71: Schematischer Verlauf des Füllstofftransfers

Der Füllstofftransfer verläuft durch die Phasengrenzschicht. Die vorher schlecht wechselwirkenden Ketten (NR-Segmente) werden durch das bessere Wechselwirkungspotenzial der NBR-Segmente ersetzt. Als treibende Kraft kann die günstigere Lösungsmittelparameterdifferenz angesehen werden. Der Phasentransfer des Füllstoff führt bei langen Mischzeiten wieder in einen Gleichgewichtszustand, der aber wegen der hohen Polaritätsdifferenz der beiden Kautschuke fast vollständig auf der Seite des NBR liegt.

3.5 Einfluss unterschiedlicher Oberflächenaktivitäten von Füllstoffen auf die Vernetzung

3.5.1 Theorie der Schwefelvernetzung

Die Vernetzung ist ein nicht zu vernachlässigender Aspekt in der Gummiherstellung. Bei dieser Reaktion entsteht aus einem Elastomer durch Bildung von Vernetzungsstellen (Netzknoten) zwischen den Polymerketten ein Produkt, das man als Gummi bezeichnet. Dadurch wird der plastische Kautschuk zu einem elastomeren Werkstoff. Der Mechanismus der beschleunigten Schwefelvulkanisation ist sehr komplex und immer noch Gegenstand der Forschung [188].

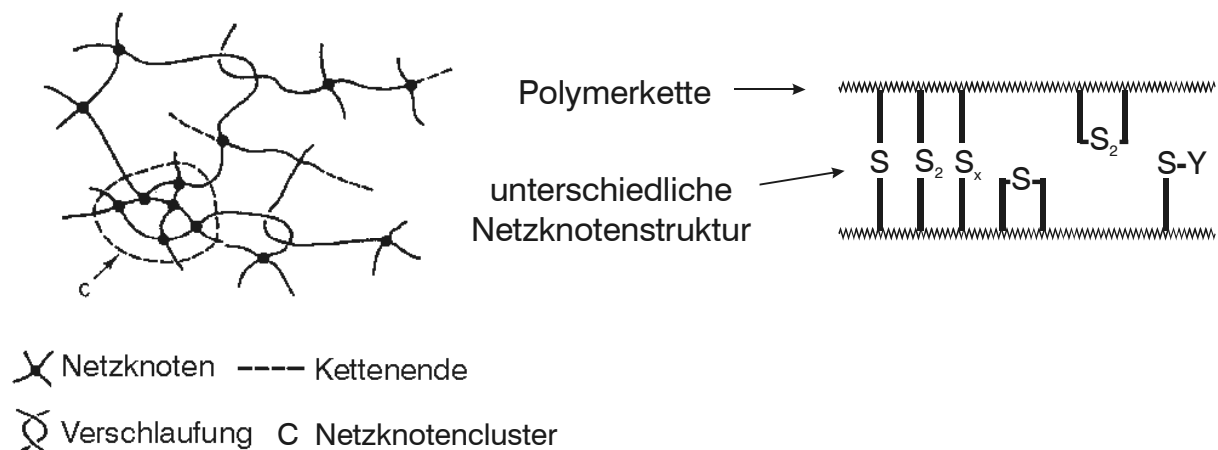


Abb. 72: Schematische Darstellung der Vernetzungsstellen bei der beschleunigten Schwefelvulkanisation [189, 190]

Durch die Bildung der Netzknoten wird die Beweglichkeit der Polymerkette eingeschränkt. Die Elastizität des Netzwerks wird durch die Länge der zwischen zwei Netzknoten befindlichen Netzbögen bestimmt [191]. Die Netzknoten unterscheiden sich in ihrem Gehalt an Schwefel-Atomen. Es können mono-, di- und polysulfidische Netzknoten detektiert werden.

Die Art und Anzahl dieser gebildeten Netzknoten bestimmen spätere Vulkanisateigenschaften [8], denn die monosulfidischen Netzknoten haben eine höhere thermische Stabilität (höhere Bindungsenergie), wogegen längere Schwefelbrücken eine hohe Elastizität aufweisen [192].

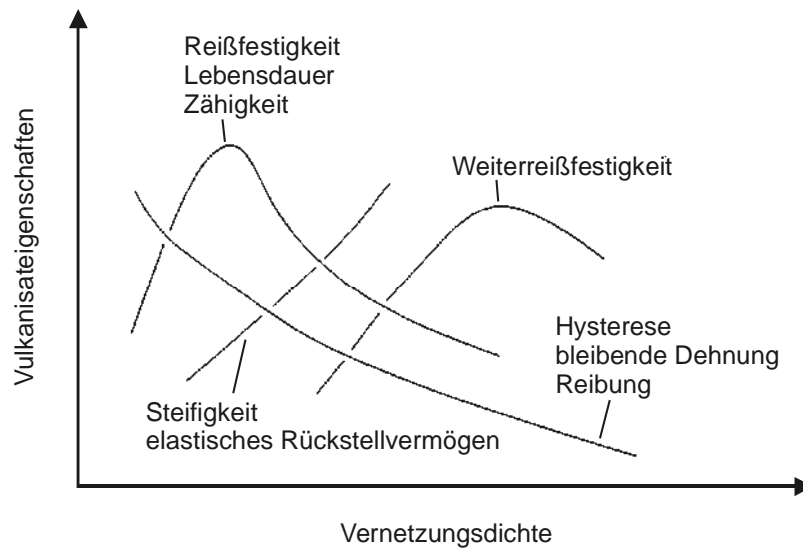


Abb. 73: Übersicht der einstellbaren Vulkanisateigenschaften ungefüllter Elastomere als Funktion der Vernetzungsdichte [8]

Die Gesamtnetzknotendichte ergibt sich aus der physikalischen Vernetzung (Verschlaufungen des Polymeren) und der chemischen Vernetzung [193].

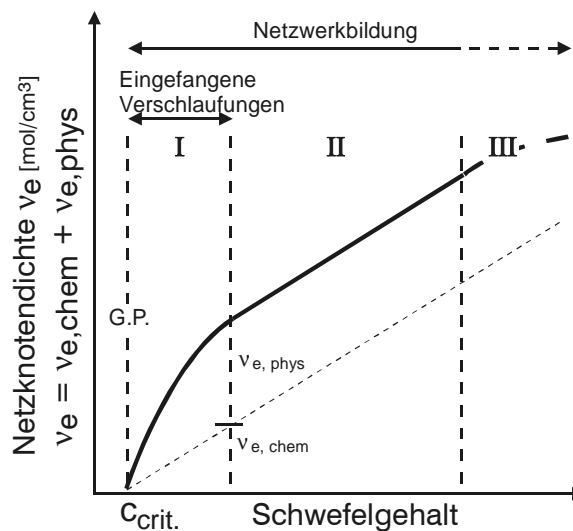


Abb. 74: Bildung von Netzknotten

Sehr geringe Vernetzerkonzentrationen führen nur zur Verknüpfung einzelner Ketten, was zu einer Erhöhung der Langkettenverzweigung führt. Erst ab einer bestimmten Konzentration an Vernetzer ($C_{crit.}$) setzt die Bildung des Netzwerks ein. Dieser Punkt

wird auch Gelpunkt genannt. Im weiteren Vernetzungsverlauf ist die Gesamtvernetzungsichte linear von der Vernetzerkonzentration abhängig. Hier wird die mittlere Netzbogenlänge proportional zu dieser verkürzt.

Die Schwefelvernetzung wird im Allgemeinen mit einem Beschleuniger durchgeführt, um die Effizienz der Vernetzung zu erhöhen. Durch das molare Konzentrationsverhältnis Schwefel / Beschleuniger kann die Struktur der Schwefelbrücken entscheidend beeinflusst werden [194]. Des Weiteren wird die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant erhöht.

3.5.2 Beeinflussung der Vernetzungsausbeute durch Füllstoffe

Der Zusatz von Füllstoffen zu einer Mischung bedingt immer eine Änderung der Kinetik und Vernetzungsausbeute. Es ist denkbar, dass die Vernetzungschemikalien wie Zinkoxid, Stearinsäure und Beschleuniger auf der Füllstoffoberfläche adsorbiert werden. Eine hohe spez. Oberfläche und Oberflächenaktivität sollten den Prozess noch verschlechtern.

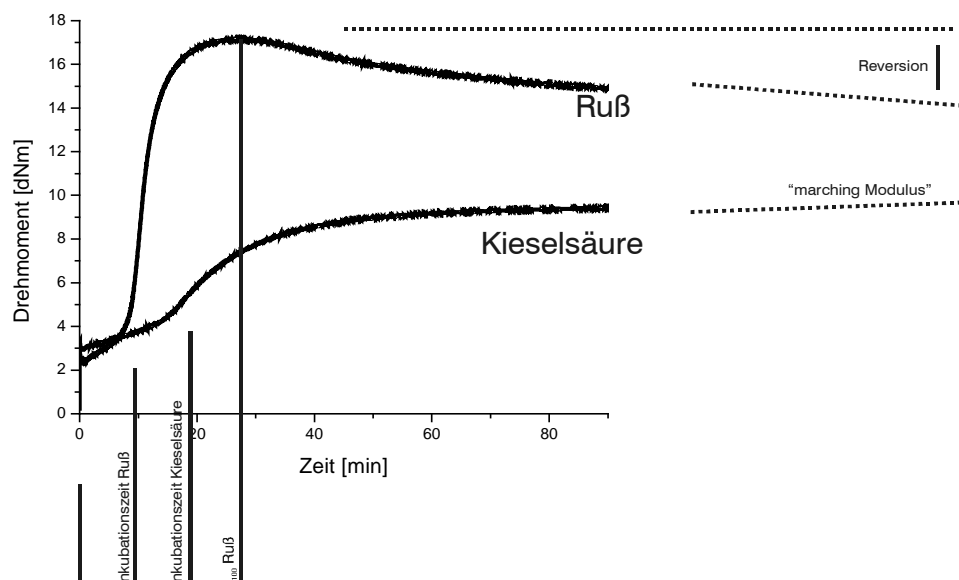


Abb. 75: Vulkanisationsisothermen von ruß- und kieselsäurehaltigen BR-Mischungen ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\phi = 0,085$)

Es konnte gezeigt werden, dass Ruß nur einen geringen Einfluss auf die Vernetzung hat [195, 196]. Kieselsäure aber, mit ihrer hohen Oberflächenpolarität, greift entscheidend in Vulkanisationsverlauf ein. Die Behinderung der Vulkanisation ist bei Kieselsäuren direkt proportional zu der Oberfläche [197, 198]. Ein Vergleich mit rußgefülltem BR-Kautschuk zeigt einen deutlich anderen Verlauf der Vulkanisationsisothermen. Die Kieselsäure behindert die beschleunigte Schwefelvulkanisation und setzt die Vernetzungsdichte herab [197, 199, 200]. Während sich die Ruß gefüllte Mischung schon in der Reversion (Abnahme des Drehmomentes durch Umlagerungen der Schwefelbrücken und Abbau des Polymeren) befindet, ist bei der Silica-gefüllten Mischung immer noch ein Anstieg des Drehmomentverlaufs zu beobachten. Das bedeutet, dass das Optimum der Reaktion (t_{100} , Maximum des Drehmomentes) viel später oder gar nicht erreicht wird. Wenn die Kurve immer weiter ansteigt, ohne durch ein Maximum zu verlaufen, wird von einem sogenannten „marching Modulus“ gesprochen. Dieser ist bei polaren Kieselsäuren sehr ausgeprägt. Frühere Ergebnisse zeigten mittels IR-Spektroskopie sowie Adsorptionsmessungen, dass sowohl Zinkstearat als auch der Beschleuniger von der Kieselsäure adsorbiert werden können [201, 202].

Diese Einflüsse der polaren Oberfläche der Kieselsäure sollten durch Hydrophobierung verringert, wenn nicht sogar vernachlässigbar klein werden.

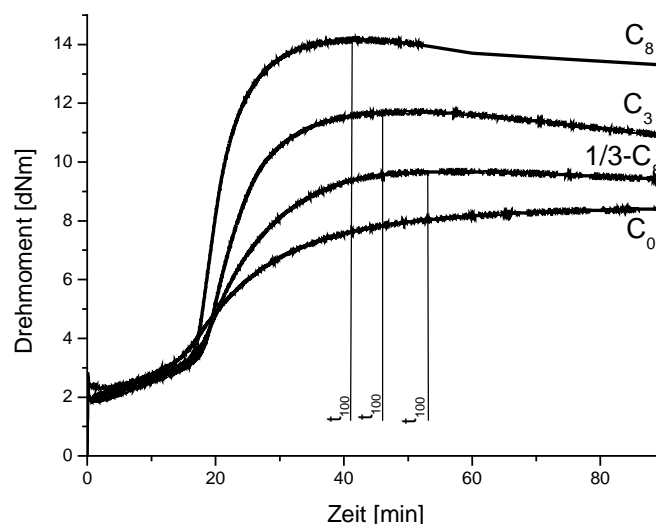


Abb. 76: Vulkanisationsisothermen von BR-Mischungen ($T = 160^\circ\text{C}$, $\phi = 0,085$)
Variation der modifizierten Kieselsäuren

Die Hydrophobierung der Kieselsäure hat keinen Einfluss auf die Inkubationsphase der Vulkanisationsreaktion, wohl aber auf deren Verlauf. Mit zunehmender Silanisierung ist der Anstieg des Drehmomentverlaufs größer, das Maximum des Drehmomentes steigt, und die Reaktion wird schneller. Die Vulkanisationskinetik wird hauptsächlich durch das Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis bestimmt. Wird ein Bestandteil reduziert, hat dies erhebliche Auswirkungen auf den Verlauf der Vulkanisationsisothermen. SÄWE kommt bei Untersuchungen zur Vulkanisationskinetik zu dem Schluss, dass bei gleichem Schwefelgehalt die Höhe und der Verlauf der Drehmomentkurve im Wesentlichen von der Beschleunigerkonzentration abhängt und die Inkubationsphase dabei gleichbleibt [203]. Bei hohen Beschleunigergehalten ist die Reaktion sehr schnell und geht über ein Maximum in die Reversion. Bei sehr geringen Beschleunigerkonzentrationen geht der steile, für die beschleunigte Vulkanisation typische Anstieg der Vernetzung verloren, und es tritt dafür statt der Reversion weiter schleichende Vernetzung („marching Modulus“) auf. Auf die gefüllten Systeme angewendet, bedeutet dies, dass die nicht modifizierte Kieselsäure (C_0) keinen Schwefel, sondern den Beschleuniger TBBS auf der Oberfläche sehr stark adsorbieren müsste, wogegen bei Verwendung von silanisierter Kieselsäure der Beschleuniger, in Abhängigkeit vom Silanisierungsgrad, der Reaktion zur Verfügung steht. Durch ein großes Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis werden bevorzugt mehr kurze Schwefelbrücken gebildet und die Vernetzungsausbeute steigt. Dies bedingt ein höheres Drehmomentmaximum. Durch die Adsorption von Beschleunigermolekülen wird der Reaktionsverlauf von der Desorption geprägt. Dadurch entsteht eine Vulkanisationsisotherme (C_0), die sehr langsam ist und ein flaches und stetig ansteigendes Drehmoment aufweist.

Der Verlauf der Vulkanisationsisothermen kann als Beweis dienen, dass nur der Beschleuniger TBBS (polare Aminkomponente) durch den Füllstoff adsorbiert und somit deaktiviert wird. Andere Vernetzungschemikalien wie Schwefel und Zinkoxid werden vom Füllstoff nicht adsorbiert, da sonst die Inkubationsphase stark verschieden sein müsste.

3.5.3 Adsorption von Beschleunigermolekülen auf die Füllstoffoberfläche

Die Glasübergangstemperatur wird nicht nur von der Mikrostruktur der Polymere, sondern auch von der Vernetzung stark beeinflusst. Ein erhöhter Vernetzungsgrad spiegelt sich in einem höheren Glaspunkt wieder.

Bei einer Erhöhung der Konzentration der Beschleuniger verschiebt sich der Glasübergang zu höheren Temperaturen. Außerdem wird eine leichte Erhöhung des Verlustmoduls beobachtet. Da auch das Verhältnis von Beschleuniger zu Schwefel einen Einfluss auf die Kinetik der Vulkanisation und somit auf die Glasübergangstemperatur hat, wurde das Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis konstant gelassen und nur der Gesamtgehalt erhöht. Es wurden, bezogen auf TBBS, 0,5phr, 1phr und 2phr eingesetzt.

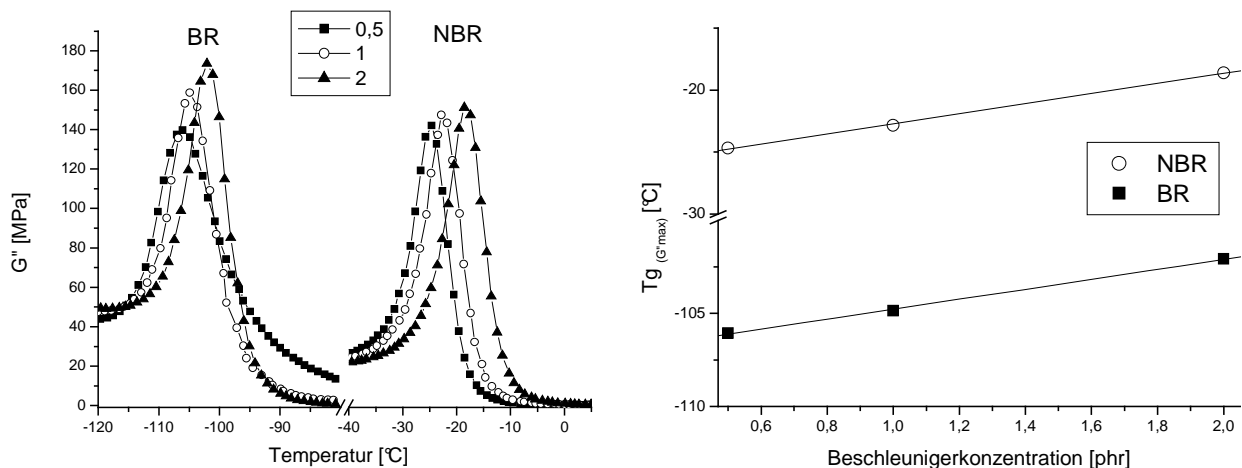


Abb. 77: Tg-shift von BR- und NBR-Vulkanisaten durch unterschiedliche Beschleunigerkonzentrationen

Die Polymersegmente werden bei erhöhter Vernetzungsdichte durch mehr Netzknoten in ihrer Mobilität eingeschränkt und verschieben die Tg zu höheren Temperaturen. Durch Auftragung der maximalen Verlustamplitude (Tg) über den Beschleunigergehalt ergibt sich eine lineare Abhängigkeit.

Der Einfluss der Oberflächenpolarität von Füllstoffen wurde an zwei verschiedenen Kieselsäuren sowie Rußen untersucht. Zum einen werden die Kieselsäuren C_0 und C_8 und zum anderen Ruß N234 sowie eine nachträglich oxidierte Variante eingesetzt, um die Polarität zu erhöhen.

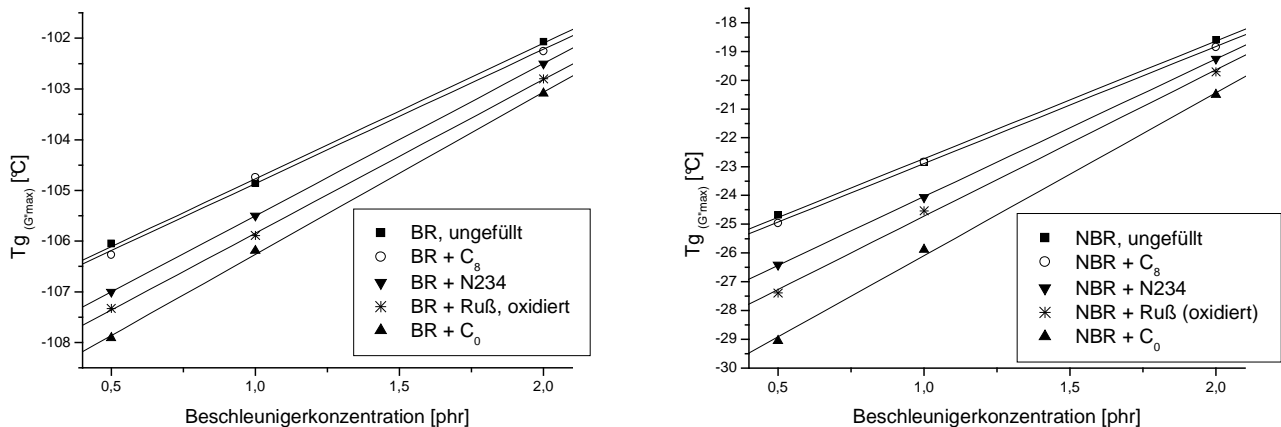


Abb. 78: Tg-shift von BR- und NBR-Vulkanisaten durch unterschiedliche Oberflächenpolarität der Füllstoffe

Da die Glasübergangstemperatur nicht nur von der Mikrostruktur der Polymere, sondern auch von der Vernetzung beeinflusst wird, können unterschiedliche Füllstoffe, wegen der verschiedenen Vulkanisationscharakteristika, in entscheidendem Maße eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur herbeiführen. Dies drückt sich in den unterschiedlichen Anstiegen bei Verwendung von verschiedenen Füllstoffen aus. Bei sehr geringen Beschleunigerkonzentrationen ist die Verschiebung der Glastemperatur sehr ausgeprägt, wogegen bei höheren Konzentrationen ein Annähern an die ungefüllten Vergleichsvulkanisate der Reinkautschuke erfolgt. Dies bedeutet, dass der Einfluss der Füllstoffe auf die Vernetzung bei gleichem Füllgrad mit Erhöhung der Beschleunigerkonzentration abnimmt. Es sollte demnach eine Sättigung der Füllstoffoberfläche eintreten, wenn ein Überangebot an Beschleunigermolekülen zur Verfügung steht.

Die Tg-Verschiebung der Vulkanisate, die mit der Kieselsäure C_8 gefüllt sind, ist vernachlässigbar klein. Hier tritt allem Anschein nach keine Beeinflussung der Vernetzung durch den Füllstoff auf. Durch den langen Alkylrest des Silans können

die nicht umgesetzten polaren Silanolgruppen so gut abgeschirmt werden, dass der Beschleuniger nicht mehr adsorbiert werden kann und der Vulkanisation vollständig zur Verfügung steht. Die nicht modifizierte Kieselsäure hingegen zeigt eine starke Abhängigkeit. Die Glasstemperatur wird deutlich zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

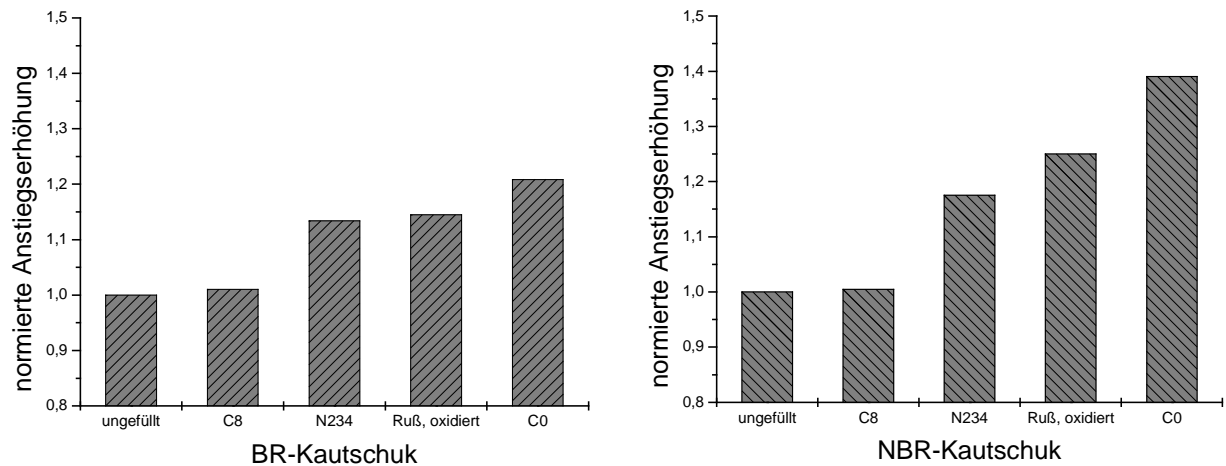


Abb. 79: Prozentuale Anstiegserhöhung

Diese Effekte werden noch deutlicher, wenn die unterschiedlichen Anstiege auf die ungefüllten Vergleichsvulkanisate normiert werden. Hierbei wird deutlich, dass die Behinderung der Vernetzung mit steigender Oberflächenpolarität signifikant größer wird. Die prozentuale Anstiegserhöhung dient als Maß der Adsorption von Beschleunigermolekülen. Es wird auch deutlich, dass Ruße im gewissen Maße durch Adsorption die Vernetzung doch beeinflussen können. Durch Oxidierung der Rußoberfläche wird der Effekt noch verstärkt.

3.5.4 Verteilung des Vernetzungssystems in den diskreten Polymerphasen

In unverträglichen Polymerverschnitten können sich nicht nur die Füllstoffe präferentiell in den jeweiligen Phasen verteilen, sondern ebenso das Vernetzungssystem. Gerade bei Elastomerblends mit einer hohen Löslichkeitsparameterdifferenz kann der Effekt sehr ausgeprägt sein, so dass die einzelnen Phasen unterschiedlich vernetzt werden.

Die Anstiege der Kurven aus Abbildung 78 werden zur Bestimmung der Verteilung des Vernetzersystems mit den Tg-Verschiebungen der jeweiligen Elastomerphase in einem Verschnitt verglichen.

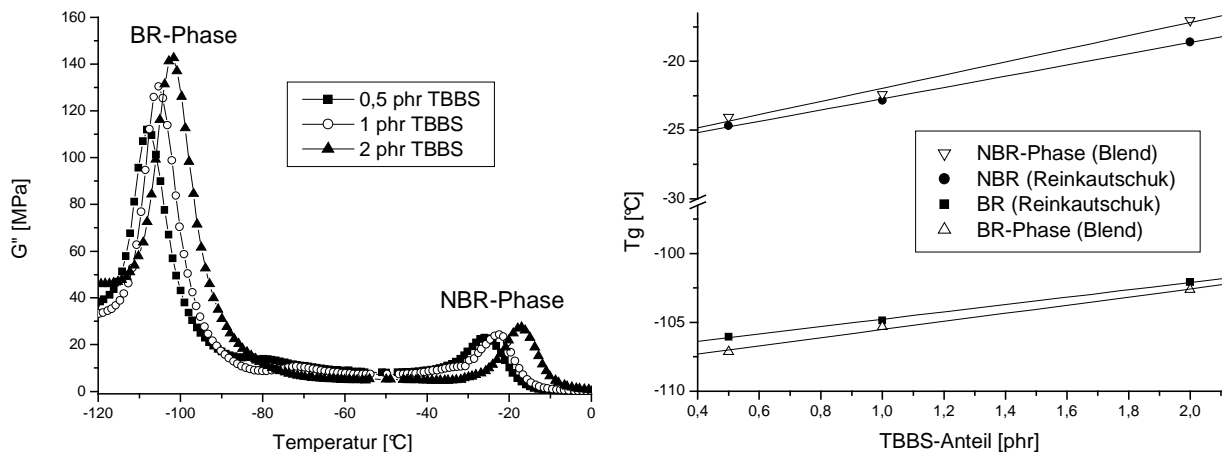


Abb. 80: Verteilung des Vernetzersystems in den Polymerphasen

In diesem Blendsystem aus dem polaren NBR-Kautschuk und einem unpolaren BR-Kautschuk wird ebenso wie bei den Reinkautschuken eine Konzentrationsreihe an Vernetzer im Vulkanisat hergestellt. In allen Fällen bewirkt eine Konzentrationserhöhung einen Anstieg der Glasübergangstemperatur. Die Tg-Verschiebung der Blendphasen ist aber nicht gleich der, wenn die jeweiligen Reinkautschuke verwendet werden. Es ist zu sehen, dass die NBR-Phase zu höheren Glasübergangstemperaturen und die BR-Phase zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Hier liegt deutlich eine Verteilung des Vernetzungssystems vor. Die höhere Tg der NBR-Phase wird durch die größere Konzentration an TBBS

hervorgerufen. Die T_g der BR-Phase sinkt wegen der Verarmung an TBBS im Vergleich zum Reinkautschuk.

Die Verteilung des Vernetzungssystems ist aber nicht nur allein von der Natur der Polymere abhängig, sondern wird wieder entscheidend von der Art des Füllstoffs beeinflusst. Durch Anwendung der eben beschriebenen Methode ist es auch möglich, gefüllte Blendsysteme auszuwerten.

Tabelle 11: prozentuale Verteilung des Vernetzungssystems in den Polymerphasen

	ungefüllt	C_8	N234	Ruß, oxidiert	C_0
NBR-Phase	70	50	60	65	70
BR-Phase	30	50	40	25	30

Die Füllstoffe können in signifikanter Weise die Verteilung des Vernetzungssystems beeinflussen. Da polare Füllstoffe einen Teil der Beschleuniger auf der Oberfläche zu adsorbieren vermögen, kann grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass die Verteilung der Vernetzungschemikalien von der Füllstoffverteilung abhängig ist. Durch Oberflächenmodifizierung der Füllstoffe wird der Effekt zurückgedrängt und abhängig davon wird dann die Verteilung von den Polaritätsunterschieden der jeweiligen Kautschuke bestimmt. Das bedeutet, dass hier zwei Seiten betrachtet werden müssen: 1. die Polarität des Kautschuks und 2. die Füllstoffverteilung (siehe Kap. 3.4.3 und Kap. 3.4.4).

3.6 Funktionalisierung anderer Füllstoffklassen

3.6.1 Neuartige „Silica-Nanopartikel“

3.6.1.1 Synthese

Die Entwicklung von effektiven Verstärkerfüllstoffen ist geprägt von der Modifizierung vorhandener Füllstoffe und ebenso von der Synthese neuer Füllstoffklassen. Eine neue Methode beschreibt die Herstellung von Silica-Partikeln aus der Gasphase in einem Heißwandreaktor [204-208]. Der Prozess ist an der Universität Hannover (AK Prof. M. Binnewies, Dr. T. Giesenberger) entwickelt worden und liegt derzeit zur Patentanmeldung vor, weshalb in dieser Arbeit nicht näher auf die Darstellung der Partikel eingegangen werden kann [209]. Eine besondere Eigenschaft dieser Silica-Partikel ist, dass diese nach dem Herstellungsprozess einen hohen Massenanteil Chlor besitzen, der sich in Form von Si-Cl Gruppen auf der Partikeloberfläche manifestiert.

Die hochreaktiven Si-Cl Gruppen können auf einfache Weise für nachträgliche Modifizierungsreaktionen genutzt werden, um funktionelle Gruppen maßgeschneidert auf der Oberfläche zu generieren. Die Abbildung 81 zeigt REM Aufnahmen der verwendeten Chlorsiloxan-Partikel.

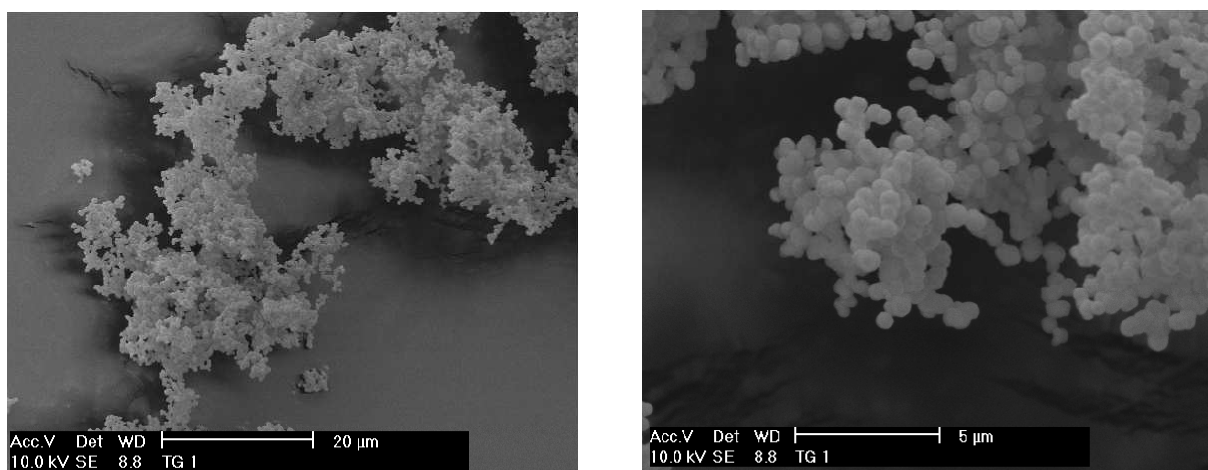


Abb. 81: REM-Aufnahmen der Chlorsiloxan-Partikel

Wie auf den Bildern deutlich zu erkennen ist, verfügen die über diesen Prozess hergestellten Chlorsiloxan-Partikel über eine sehr hohe Struktur und sollten sich somit hervorragend für den Einsatz als verstärkender Füllstoff eignen.

Die Synthese und die Modifizierung der hier verwendeten Partikel ist von Herrn Giesenberg (Universität Hannover, AK Binnewies) vorgenommen worden.

Um einen Vergleich zu herkömmlichen Kieselsäuren zu erhalten, wurden die Chlorsiloxane hydrolysiert (Si-OH) und anschließend mit Silan Si208 (Si-C₈) umgesetzt. Auf diese Weise sind zwei Füllstoffe mit gleicher Oberfläche und Struktur, aber unterschiedlicher Oberflächenpolarität hergestellt worden.

3.6.1.2 Einsatz als Füllstoff im Kautschuk

Die Vulkanisate der Reinkautschuke und des Verschnittes sind auf herkömmlichem Wege hergestellt und mittels dynamisch-mechanischer Analyse untersucht worden.

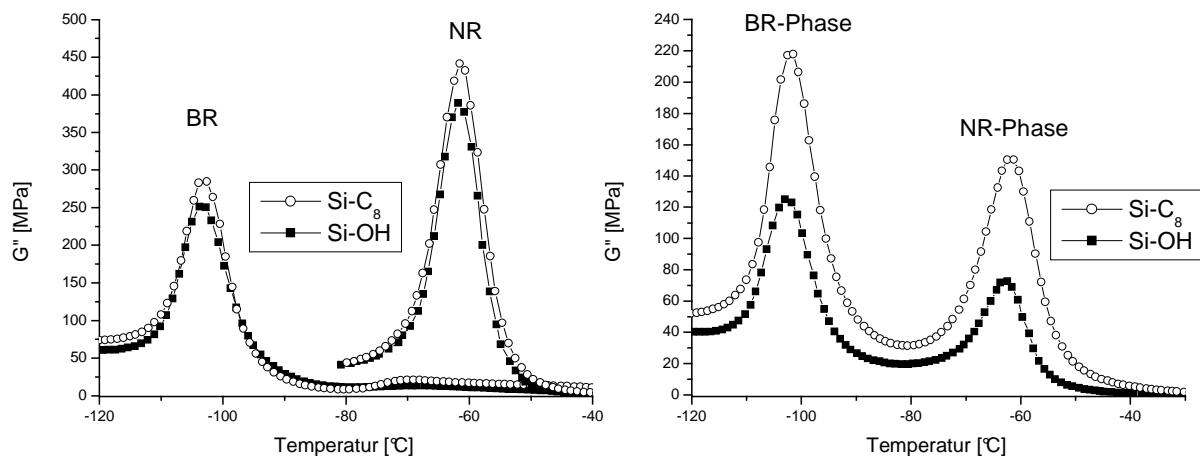


Abb. 82: Dynamisch-mechanische Analyse der Systeme

Durch Zusatz von Silan wird erneut eine signifikante Erhöhung des Verlustmodulmaximums in unpolaren Kautschuken beobachtet. Die nachträgliche Modifizierung der polaren OH-Gruppen der Silica-Partikel bewirkt auch hier eine

höhere Energiedissipation im Glasübergang und führt somit zu einer besseren Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung.

Der Vergleich zu den in Kapitel 3.4.4 genutzten herkömmlichen Kieselsäuren zeigt am Beispiel von BR, dass wiederum bei gleicher chemischer Oberflächenaktivität die Amplitude von der Oberfläche bzw. Struktur der eingesetzten Kieselsäure im starken Maße abhängig ist.

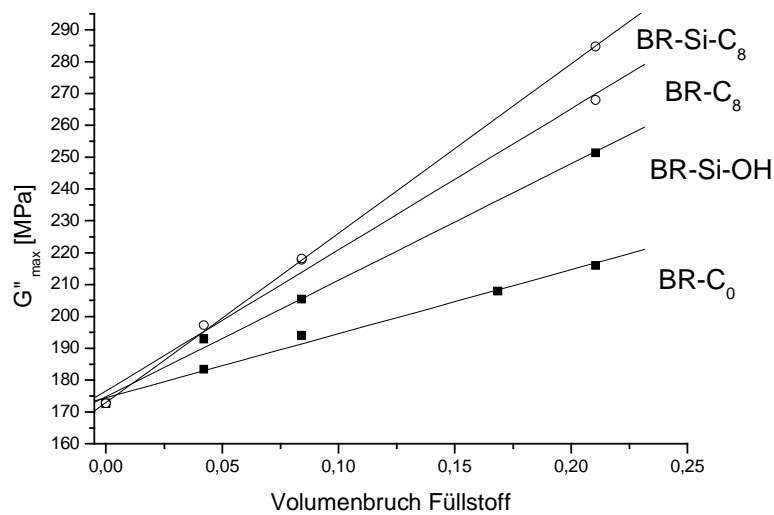


Abb. 83: Anstiegsvergleich mit herkömmlichen Kieselsäuren

Der Vergleich der Kieselsäuren zeigt im BR-Kautschuk, dass zum einen die silanisierten Kieselsäuren die beste Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung generieren. Zum anderen können die neuartigen Silica-Partikel, wahrscheinlich durch die höhere Oberfläche, die Polymersegmente in einem höheren Maße verstärken als es mit den konventionellen Kieselsäuren der Fall ist.

Die bessere Verstärkerwirkung konnte, wie in Abbildung 84 zu erkennen ist, auch im Zugversuch gezeigt werden. Mit den neuen Silica-Partikel konnte sowohl nicht modifiziert als auch modifiziert eine höhere Bruchspannung bei gleichzeitig erhöhter Dehnung gegenüber den kommerziell erhältlichen Kieselsäuren erreicht werden.

Im Allgemeinen kann aber festgehalten werden, dass durch die Silanisierung der Silica-Partikel ein besseres Eigenschaftsniveau erreicht, dass durch eine bessere Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung hervorgerufen wird.

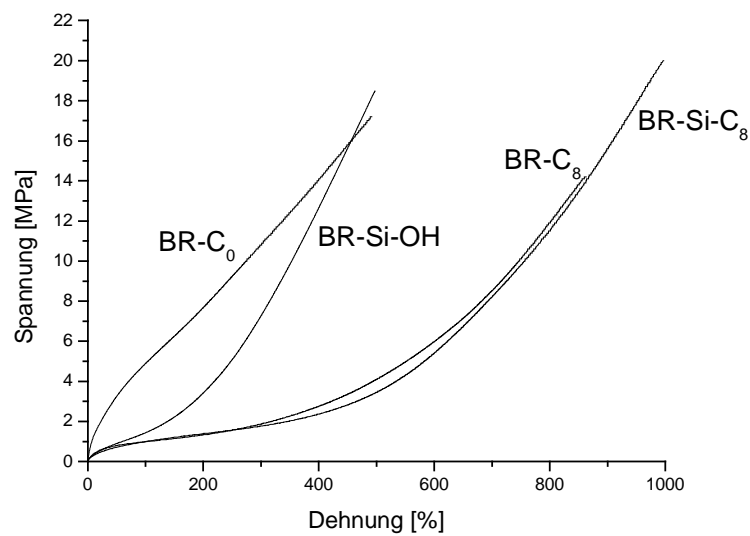
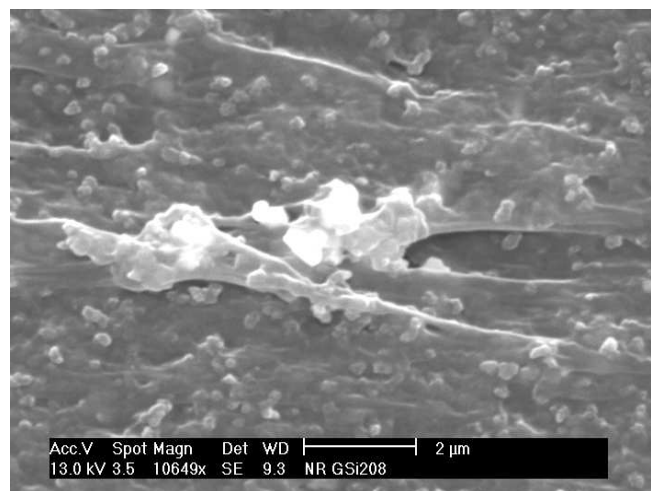


Abb. 84: Zugversuch

Diese bessere Wechselwirkung ist deutlich an REM-Aufnahmen der gefüllten Kautschuke erkennbar. Die Partikel sind fest in die Kautschuk-Matrix eingebunden und können somit schlecht aus dieser herausgetrennt werden.

Abb. 85: REM-Aufnahme NR-Kautschuk (gefüllt mit Silica-Partikeln, $\phi = 0,2$)

Es ist denkbar, dass diese neuartigen Silica-Partikel entsprechend zur Anwendung gebracht werden können. Durch die Art der Herstellung lassen sich Partikelgröße und Morphologie über einen weiten Bereich variieren. Über die hochreaktiven Si-Cl-Gruppen auf der Oberfläche ist eine weitere Modifizierung leicht möglich, so dass auf diese Weise eine große Vielfalt an unterschiedlichen Funktionalitäten auf die Oberfläche der Partikel aufgebracht werden kann. Somit könnte ein maßgeschneiderter Füllstoff für spezielle Anwendungen auch im Elastomerbereich hergestellt werden.

3.6.2 Cellulose

3.6.2.1 Struktur und Eigenschaften der Cellulose

Die Cellulose bildet den Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände als Reserve- oder Gerüstsubstanz. Die Stützgewebe der Pflanzen werden größtenteils aus langgestreckten Holzfasern gebildet. Je nach Art der Pflanze bzw. Pflanzenzelle sind diese neben der Cellulose auch aus einer Reihe von weiteren Bestandteilen (z.B. Hemicellulose, Wachsen, Lignin, Pektine, Wachse, Glycoproteine, anorganische Substanzen etc.) aufgebaut, die sowohl für die chemische und mechanische Stabilität der Fasern als auch allgemein für die Lebensvorgänge der Pflanzenzellen verantwortlich sind.

Cellulose ist ein hochpolymeres Homopolysaccharid. Die Celluloseverbindung ist aus Glucopyranoseringen aufgebaut, welche in β -1,4-Stellung glucosidisch miteinander verknüpft sind. Die Moleküle bilden eine lange unverzweigte Kette. Ein wiederkehrendes Strukturelement der Cellulose ist das Disaccharid Cellobiose. Die Cellobiose wiederum besteht aus zwei Molekülen Glucose.

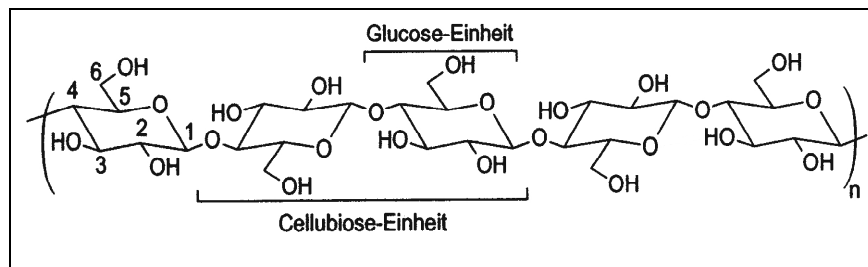


Abb. 86: Aufbau der Cellulose

Die Strukturformel der Cellulose zeigt, dass die Zuckerreste durch Sauerstoffatome miteinander verbunden werden.

Ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten sind linear, kettenförmig unverzweigt miteinander verknüpft, was durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000 bedingt. Durch paralleles Zusammenlagern dieser langen Kettenmoleküle bildet die Cellulose Fasern mit sehr hoher Festigkeit. Die Kettenmoleküle werden durch Wasserstoffbrücken zwischen den zahlreichen OH-Gruppen zusammengehalten.

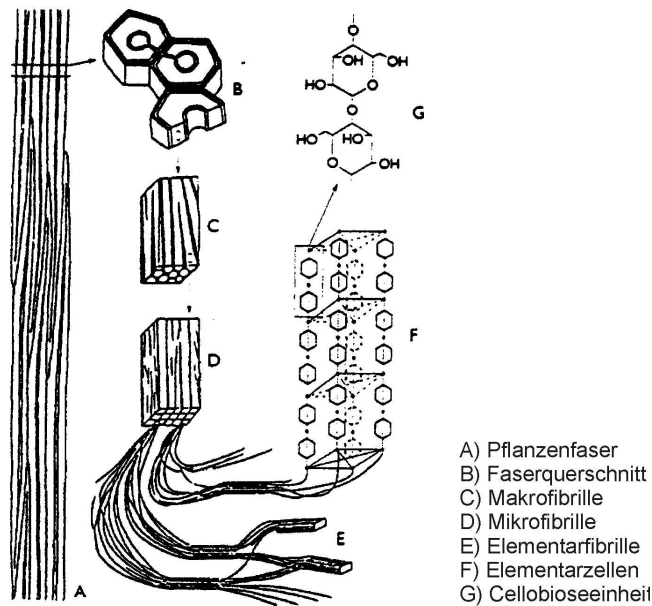


Abb. 87: Organisation der Cellulose

Die Cellulosefasern haben im Vergleich zu Synthesefasern einen höchst vielschichtigen Aufbau mit verschiedenen morphologischen Strukturelementen. Aus mehreren gebündelten Elementarfibrillen entstehen Mikrofibrillen, die wiederum Makrofibrillen bilden. Je nach Faserart ordnen sich diese in mehreren, verschiedenen orientierten Lagen an und bauen so im Wesentlichen die Zellwand der Pflanzefasern auf.

Die Hydroxygruppen der Cellulose bilden untereinander feste Wasserstoffbrückenbindungen, so dass die Moleküle zu einer größeren Einheit (Mikrofibrille) dicht zusammengepackt sind. Die Mikrofibrille besitzt einen Durchmesser von 20-30 nm und besteht aus ca. 2.000 Cellulosemolekülen.

Die Cellulose verfügt über eine stärkere Kristallisationstendenz als die meisten anderen Polymere, da das langgestreckte Molekül sehr gut lateral gepackt werden kann und diese Packung durch Ausbildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Daher kommt sie in der Natur immer in teilkristalliner Form vor, wobei der Cellulosekristallit das dominierende übermolekulare Strukturelement ist. Aufgrund der festen Packung (bzw. ihrer kristallinen Struktur in Wasser) ist die Cellulose in fast allen Lösungsmitteln unlöslich und in Wasser nur schwach quellbar.

3.6.2.2 Cellulose als Füllstoff

Für die Untersuchung wurde mikrokristalline Cellulose benutzt, die durch partielle Hydrolyse mit verdünnten Säuren aus natürlicher Cellulose gewonnen wird. Dadurch kann die bessere mechanische Stabilität der Mikrokristallite im Gegensatz zu den amorphen Bereichen ausgenutzt werden.

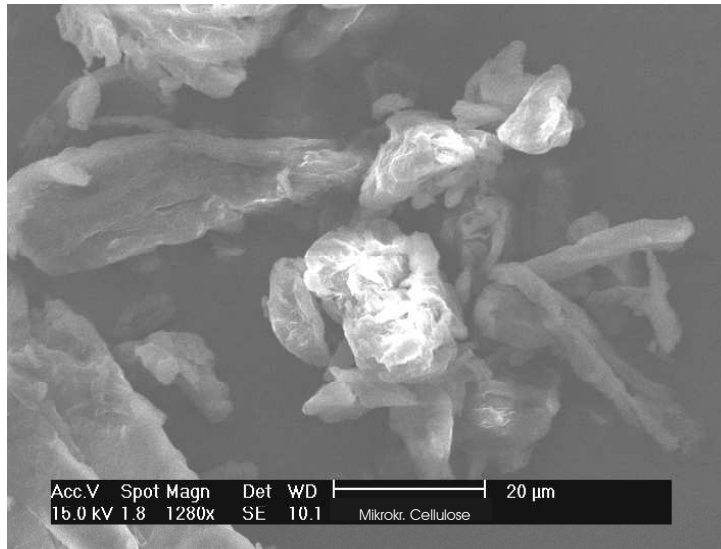


Abb. 88: Mikrokristalline Cellulose (REM-Aufnahme)

Da ebenfalls freie OH-Gruppen (C1) auf der Oberfläche der Cellulose zur Verfügung stehen, können diese mit Silanen (C2) modifiziert werden. Die Silanisierungsreaktion wurde mit Si75 unter Standardbedingungen (Kap. 3.2.5.2) realisiert.

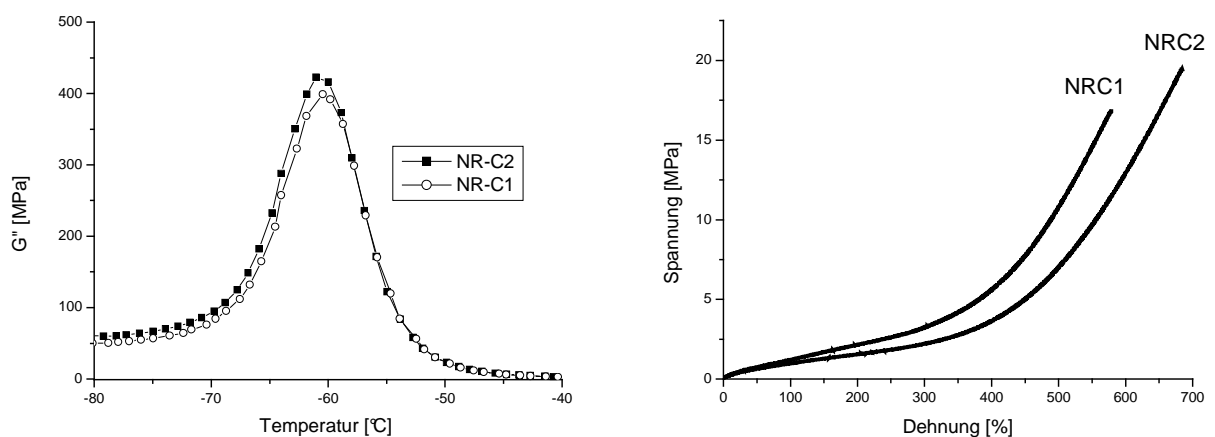


Abb. 89: Dynamisch-mechanische Eigenschaften

Bedingt durch die Silanisierung werden die mechanischen Eigenschaften in unpolaren Kautschuken signifikant verbessert. Es zeigt sich eine erhöhte Energiedissipation im Glasübergang, was wiederum als ein typisches Anzeichen einer größeren Polymer-Füllstoff-Verträglichkeit angesehen werden kann. Darüber hinaus werden im Zugversuch verbesserte Reißfestigkeiten bei gleichzeitig erhöhten Dehnungen erzielt. Durch die Silanisierung von Cellulose kann somit, wie in herkömmlichen mit Kieselsäure gefüllten Systemen, ein deutlich höheres Eigenschaftsniveau der Vulkanisate eingestellt werden.

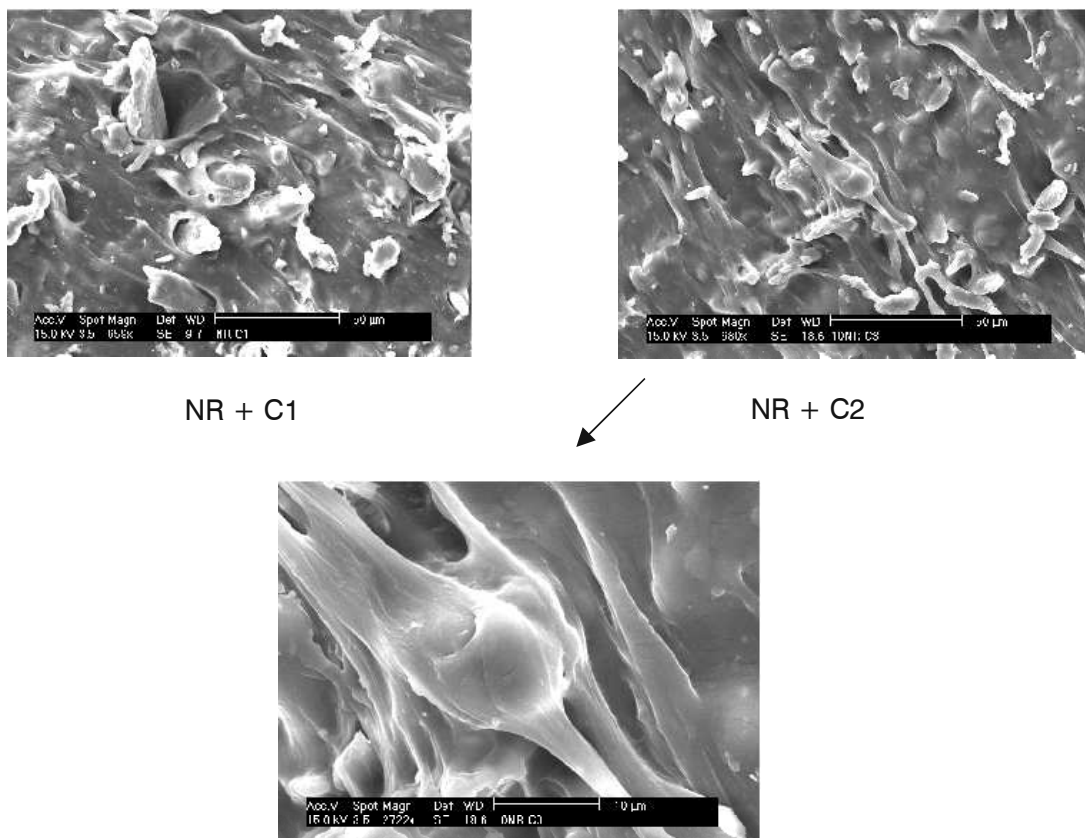


Abb. 90: Verbesserung der Phasenbindung der mikrokristallinen Cellulose durch Silanisierung (REM-Aufnahme)

In REM-Aufnahmen ist der Einfluss der Silanisierung wieder sehr deutlich zu sehen. Während die Oberfläche der unmodifizierte Cellulose sehr schlecht vom Kautschuk benetzt werden kann, wird durch Hydrophobierung die Oberflächenpolarität stark

verringert, so dass die Polymer-Füllstoff-Verträglichkeit zunimmt. Dies äußert sich in einer besseren Phasenanbindung der Füllstoffteilchen an die Kautschukmatrix.

Grundsätzlich zeigt sich bei Verwendung von silanmodifizierter Cellulose eine mechanische Eigenschaftsverbesserung. Vor allem werden erhöhte Zugfestigkeiten der Vulkanisate, hervorgerufen durch eine Verbesserung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, gemessen. Dennoch ist die Partikelgröße, speziell für hochverstärkende Anwendungen, noch zu hoch, d. h. das Verstärkungsniveau traditioneller Füllstoffe wird nicht erreicht.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene konventionelle und modifizierte Füllstoffe bezüglich ihrer Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix, und somit ihrer elastomerverstärkenden Eigenschaften, untersucht. Durch Variation der Oberfläche, Struktur und Oberflächenpolarität der Füllstoffe sind Änderungen des Wechselwirkungspotenzials mit der Kautschukmatrix gezielt einstellbar. Bedingt dadurch, wird in binären Verschnitten eine Verteilung der Füllstoffe sowie des Vernetzungssystems beobachtet. Durch gezielte Modifizierung der Oberfläche mit Silanen kann man die Verteilung der Zuschlagsstoffe in einem breiten Bereich variieren und somit optimale mechanische Eigenschaften erzielen.

Diese Erkenntnisse sind auf Anwendungen mit nicht konventionellen Füllstoffen, wie neuartige Silica-Partikel und mikrokristalliner Cellulose übertragen worden.

Anhand von gefällten Kieselsäuren, die bei gleicher Primärpartikelgröße verschiedene spezifische Oberflächen und Oberflächenpolaritäten aufweisen, konnte gezeigt werden, dass die Oberfläche einen höheren Beitrag zur Verstärkung ergibt. Mit Zunahme der spezifischen Oberfläche steigt die Phasengrenzfläche und somit die Anzahl der mit dem Füllstoff wechselwirkenden Kettensegmente an. Aber bei gleicher Oberfläche wird die Oberflächenpolarität zu einer entscheidenden Komponente.

Die Auswirkungen der Oberflächenmodifizierung gefällter Kieselsäuren durch definierte Silanisierung wurde mit Hinblick auf die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und die Füllstoffverteilung in unverträglichen Kautschukverschnitten untersucht. Die Verteilung der Kieselsäure in den Kautschukphasen wurde nach einer abgewandelten Methode anhand der Höhe des Verlustmoduls im Glasübergangsbereich ermittelt. Die Erhöhung des Volumenbruchs der Kieselsäure führt zu einem linearen Anstieg des Maximums des Verlustmoduls der von der Intensität der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung abhängig ist. Mit zunehmender Phasenbindung, d.h. mit abnehmender Grenzflächenspannung nimmt die Steigung zu; im Glasübergangsbereich wird mehr Energie dissipiert.

In unpolaren Kautschuken führt damit eine Hydrophobierung der polaren Kieselsäureoberfläche zu einer starken Erhöhung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung. Die Abschirmung der freien Silanolgruppen durch Silanmoleküle bewirkt eine spezifische Erhöhung des Verlustmodules in der Glasübergangsregion.

Diese Erhöhung der Energiedissipation kann als Maß für die Wechselwirkung zwischen Polymer und Füllstoff angesehen werden, denn mit zunehmender Phasenanbindung nimmt die Steigung der Abhängigkeit $G'' = f(\phi)$ zu. Die Steigung ist von der Art und Menge des aufgefropften Silans abhängig. Gleichzeitig wird aber die Interpartikelwechselwirkung geschwächt. Durch die unpolare Schicht auf der Füllstoffoberfläche wird der Abstand der Füllstoffpartikel größer und somit kann die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes unterdrückt oder zu höheren Füllstoffvolumenbrüchen verschoben werden. Die Erhöhung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung ist im gleichen Maße mit einer Verminderung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung gekoppelt. Diese Effekte führen in gefüllten Elastormischungen zu einer Verbesserung der Dispersion. Durch kleinere Füllstoffaggregate wird die Rissbildung gehemmt und dies führt zu einer Erhöhung der Lebensdauer eines Elastomerwerkstücks. Durch gezielte Silanisierung kann die Kieselsäureverteilung in den diskreten Polymerphasen gesteuert werden. Dadurch können gewünschte Eigenschaften auf einfache Weise eingestellt werden.

Durch die Oberflächenmodifizierung wird aber auch die Vernetzungscharakteristik verändert. Es konnte gezeigt werden, dass allein der Vulkanisationsbeschleuniger TBBS und nicht, wie in einigen Literaturstellen beschrieben, Zinkoxid oder Stearinsäure von der nicht modifizierten Kieselsäure adsorbiert werden. Die Adsorption von Beschleunigermolekülen führt zu einer langsameren Vulkanisation und zu geringeren Ausbeuten. Durch Art und Menge des eingesetzten Silans kann die Adsorption verringert und sogar verhindert werden, so dass der Füllstoff keinen Einfluss auf die Vulkanisationsreaktion mehr hat. Aber auch die Verteilung des Vernetzungssystems in den diskreten Polymerphasen kann durch Silanisierung geändert werden. Da polare Füllstoffe einen Teil der Beschleuniger auf der Oberfläche zu adsorbieren vermögen, kann grundsätzlich davon ausgegangen werden, daß die Verteilung der Vernetzungschemikalien von der Füllstoffverteilung

abhängig ist. Durch Oberflächenmodifizierung der Füllstoffe wird der Effekt zurückgedrängt und abhängig davon wird dann die Verteilung von den Polaritätsunterschieden der jeweiligen Kautschuke bestimmt.

Silica-Partikel, die mittels einer neuen Methode hergestellt wurden, sind in ersten Versuchen als Verstärkerfüllstoffe untersucht worden. Es hat sich gezeigt, dass die Ergebnisse unter Verwendung von herkömmlicher Kieselsäure auch auf die Silica-Partikel übertragbar sind. Durch Silanisierung wird hier ebenso die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung erhöht. Im Vergleich mit konventionellen Füllstoffen zeigen diese neuen Partikel ein besseres Eigenschaftsprofil, da sie eine höhere übergeordnete Struktur der Primärpartikel besitzen. Außerdem ist durch das Herstellungsverfahren eine Vielzahl von Funktionalisierungsvarianten denkbar, wodurch eine gezielte Einstellung des Wechselwirkungspotenzials mit dem Kautschuk in weiten Grenzen möglich wird.

Der Einsatz von mikrokristalliner Cellulose, speziell für hochverstärkende Anwendungen, ist in naher Zukunft nicht denkbar, da die Partikelgröße zu hoch ist und somit das Verstärkungsniveau traditioneller Füllstoffe nicht erreicht wird. Der ökologische Vorteil eines nachwachsenden Rohstoffes kann in mechanisch hoch beanspruchten Werkstücken nicht genutzt werden. Aber auch hier ergibt sich eine Eigenschaftsverbesserung bei Verwendung von Silanen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Eingesetzte Substanzen

5.1.1 Reagenzien

5.1.1.1 Feinchemikalien

Toluol	Fluka Chemie AG, $\geq 99\%$ (puriss.)
Cyclohexan	J. T. Baker, $\geq 99\%$ (puriss.)
Essigsäure	Fluka Chemie AG, $> 99\%$ (purum)
Triethoxypropylsilan	Degussa AG
VP Si 203	
Triethoxyoctylsilan	Degussa AG
VP Si 208	
Bis-(triethoxysilylpropyl)disulfan	Degussa AG
VP Si 75	
Ingralen W450	Fuchs Dea Schmierstoffe GmbH & Co. KG Aromatische Erdölextrakte Weichmacheröl

5.1.1.2 Vulkanisationschemikalien

N-tert.-Butyl-2-benzothiazol-	Bayer AG, Vulkacit NZ/EG, $\geq 95\%$
sulfenamid	TBBS, Beschleuniger
Schwefel	Solvay Barium Strontium GmbH, Mahlschwefel (löslich, rhombisch), $\geq 99,95\%$
Stearinsäure	Henkel KG, Edenor ST 4 A, techn., Gemisch aus Palmitin- und Stearinsäure mit geringen Anteilen an Ölsäureanteilen (Stearin Jodzahl 4), Aktivator

Zinkoxid

Grillo Zinkoxid GmbH, Zinkweiß Rotsiegel,
99,6 %, Aktivator

5.1.2 Kautschuke

Die Angaben zu den verwendeten Kautschuken sind aus den Produktdatenblättern der genannten Hersteller entnommen. Die Glasübergangstemperatur ist mittels DMA an vulkanisierten Streifenproben gemessen worden.

Tabelle 12: Charakterisierung der Kautschuke

Name / Bezeichnung Handelsname	Hersteller	Chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur	Glasübergangs- temperatur Tg (G _{max}) [°C]
NR / NR CV 50	Weber & Schaer GmbH	100% 1,4-cis-Isopren	-62
Epoxidierter NR/ ENR ENR 50	Weber & Schaer GmbH	100% 1,4-cis-Isopren Epoxidierungsgrad 50%	-18
L-SBR / SBR 50%-Vinyl VSL 5025-0	Bayer AG	50% 1,2-Butadien 25% 1,4-Butadien 25% Styrol	-21
L-SBR / SBR 25%-Vinyl VSL 2525-0	Bayer AG	25% 1,2-Butadien 50% 1,4-Butadien 25% Styrol	-43
L-SBR / SBR 8%-Vinyl SL 25-0	Bayer AG	8% 1,2-Butadien 68% 1,4-Butadien 25% Styrol	-62
Epoxidierter SBR / EpSBR	Labormuster DIK	VSL 2525 Epoxidierungsgrad 34%	-31
BR / BR CB10	Bayer AG	96% 1,4-cis Butadien	-103
NBR / NBR 34%-ACN Perbunan NT 3465	Bayer AG	12% 1,2-Butadien 54% 1,4-Butadien 34% Acrylnitril	-22
NBR / NBR 28%-ACN Perbunan NT 2865	Bayer AG	13% 1,2-Butadien 59% 1,4-Butadien 26% Acrylnitril	-31
NBR / NBR 18%-ACN Perbunan NT 1845	Bayer AG	15% 1,2-Butadien 67% 1,4-Butadien 18% Acrylnitril	-46

5.1.3 Füllstoffe

5.1.3.1 Kieselsäuren

Die Daten der Kieselsäure Ultrasil 7000GR sind dem Produktdatenblatt entnommen.

Tabelle 13: Charakteristische Kenndaten der verwendeten Kieselsäuren

Name	Ultrasil 7000 GR	KS 1	KS 2	KS 3	KS 4
Hersteller	Degussa AG	Degussa AG	Degussa AG	Degussa AG	Degussa AG
Primärpartikel-Durchmesser [nm]	5-28	5-30	5-30	5-30	5-30
CTAB-Oberfläche [m ² /g]	160	131	102	109	128
BET-Oberfläche [m ² /g]	175	130	112	122	133
DBP-Adsorption [ml/100g]	240	271	279	247	261
Sears-Zahl [ml NaOH/5g]	15	26,6	26,7	14,5	13,9
pH-Wert	6,8	6,9	6,6	6,6	6,6

Die Kenndaten der in Kapitel 3.6.1 verwendeten Kieselsäuren, die von Dr. T. Giesenberg (Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, AK Prof. Binnewies) synthetisiert wurden, sind nicht komplett angegeben worden, da sie derzeit zur Patentanmeldung vorliegen und deshalb nicht näher darauf eingegangen werden kann [209].

5.1.3.2 Ruße

Die Daten der Ruße sind den Produktdatenblättern der Hersteller entnommen.

Tabelle 14: Kenndaten der Ruße

	N234	N326	N326 graphitiert	N550	N990
Hersteller	Degussa AG	Columbian Carbon	Degussa AG	Degussa AG	Columbian Carbon
CTAB-Oberfläche [m ² /g]	119	78	66	42	7

5.1.3.3 Cellulose

Die in dieser Arbeit verwendete mikrokristalline Cellulose wurde freundlicherweise von Prof. Endres (Fachhochschule Hannover, Fachbereich Bioverfahrenstechnik) zur Verfügung gestellt.

Mit REM-Aufnahmen konnte eine Partikelgröße von 10-50 μm bestimmt werden. Weitere charakteristische Kenndaten der Cellulose lagen aber nicht vor.

5.2 Meßgeräte und Methodenbeschreibung

5.2.1 Mischungsherstellung

Die Mischungen werden entsprechend der Rezeptur (Tabelle 15) in einem zweistufigen Mischverfahren hergestellt.

Für die erste Stufe ist ein Messkneteter vom Typ Haake Rheocord 90 (Mischkammer Rheomix 600E) benutzt worden. Hierbei sind die Kautschuke, Zinkoxid und Stearinsäure sowie der Füllstoff bei 60°C für 15 Minuten bei 50 U/min gemischt worden. Danach wurde der Schwefel und der Beschleuniger auf einer Laborwalze der Firma Troester vom Typ WNU 1 (Kenngrößen: Walzendurchmesse 100 mm, Walzenlänge 250 mm, Friktion 16 und 20 U/min) für 4 Minuten bei 60°C eingemischt. Anschließend erfolgte eine Lagerung über Nacht.

Tabelle 15: Rezeptur der Mischungen

	Komponente	Menge [phr]
1. Mischstufe Labormische Haake Rheocord 90	Polymer	100,0
	ZnO RS	4,0
	Stearinsäure	3,0
	Füllstoff	Variabel 0-50
2. Mischstufe Laborwalze	Schwefel	1,5
	TBBS (Vulkacit NZ/EG)	1,0

Für die erste Stufe ist ein Messkneteter vom Typ Haake Rheocord 90 (Mischkammer Rheomix 600E) benutzt worden. Hierbei sind die Kautschuke, Zinkoxid und Stearinsäure sowie der Füllstoff bei 60°C für 15 Minuten bei 50 U/min gemischt worden. Danach wurde der Schwefel und der Beschleuniger auf einer Laborwalze der Firma Troester vom Typ WNU 1 (Kenngrößen: Walzendurchmesse 100 mm, Walzenlänge 250 mm, Friktion 16 und 20 U/min) für 4 Minuten bei 60°C eingemischt. Anschließend erfolgte eine Lagerung über Nacht.

5.2.2 Vulkanisatherstellung

Um mit der optimale Vulkanisationszeit zu arbeiten, werden Vulkameterkurven mit einem Rheometer der Firma Monsanto Typ MDR 2000 E für jede Mischung hergestellt. Die Messungen erfolgen bei einer Temperatur von 160°C, einer Frequenz von 1,67 Hz und einer Amplitude von +/- 0,5 % entsprechend der DIN 53 529. Um störende Einflüsse von außen zu entgehen, werden die Proben in zwei Doppellagen von Polyamid- und Polyethylenterephthalatfolie eingebettet. Als optimale Vulkanisationszeit wird, wie in der Kautschukindustrie üblich, der t_{95} -Wert des Drehmomentmaximums genommen, d. h. die Vulkanisation wird nach 95 % der Zeit abgebrochen.

Die Vulkanisatherstellung der Kautschukmischungen erfolgte anschließend in einer Presse der Firma J. Wickert & Söhne Typ WLP 63/3,5/3 (1,8 mm Platte, 200 Mpa, 160 °C). Durch mehrmaliges Lüften wird die eingeschlossene Luft entfernt.

5.2.3 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

Die mechanisch-dynamische Analyse wurde an dem Gerät Dynamic Analyzer RDA II (Fa. Rheometrics) an Streifenproben (Länge ca. 30 mm, Breite 10 mm und Dicke von 2 mm) mit einer Amplitude von 0,5%, einer Frequenz von 1Hz, und einer Vorlast von 100g durchgeführt. An Mischungen der Reinpolymere, gefüllt mit den jeweiligen Nano-Partikeln, wurden Eichkurven des Verlustmoduls G'' in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs aufgenommen.

5.2.4 Scherung „Payne-Effekt“-Messungen

Dynamische Schertests werden mit einem hydraulisch betriebenen Elastomertestsystem der Firma MTS Systems Corp. (Modell 831.50) in einem Kraftbereich von 0,002 N bis 5 kN und einem Wegbereich von ± 25 mm durchgeführt.

Die Messungen werden mit zylindrischen Probekörpern (Durchmesser $D = 20$ mm; Dicke $d = 2$ mm) bei 23°C und einer Frequenz von 1 Hz unter Wegsteuerung durchgeführt. Je zwei Proben und eine hantelförmige Stahlhalterung werden mit einem schnell härtenden Sekundenkleber zu einer Doppelsandwichanordnung verklebt.

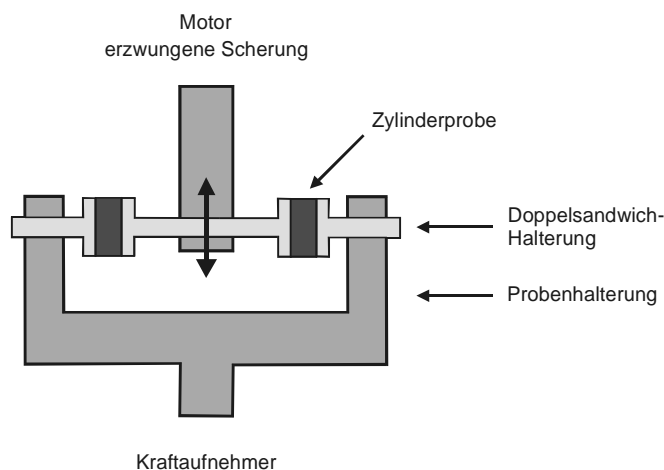


Abb. 91: Aufbau des Scherversuchs an Zylinderproben

Die Proben werden im Verformungsbereich beginnend bei 0,01 und endend bei 200 % sinusförmig deformiert. Hierbei wird automatisch durch eine Sinusanpassung der Messwert (Kraft, Weg, Verlustwinkel) nach drei Konditionierungsmessungen am Maximum der Kraft und des Weges bestimmt.

Aus den Messwerten werden die Amplitude γ , G'' und G' ermittelt.

5.2.5 Dispersionsmessungen

Der Gehalt an nichtdispergierten Füllstoffagglomeraten (Makrodispersion) wurde durch Hellfeld-Vertikalreflektionsmessungen an Vulkanisatglanzschnitten in Anlehnung an ASTM ermittelt. Dunkle Bereiche auf hellem Grund zeigen die Form und Größe der nicht dispergierten Kieselsäureagglomerate an. Durch ein elektronisches Bildauswertungsverfahren kann die Größenverteilung und der zugehörige Flächenanteil der Agglomerate ($\geq 6\mu\text{m}$) bestimmt werden.

5.2.6 Bestimmung des Bound-Rubber

Die Messung des Bound-Rubbers erfolgt nach 14-tägiger Extraktion von unvulkanisierten BR/Füllstoff-Mischungen mit einem großen Überschuß an Cyclohexan, wobei alle zwei Tage das Lösungsmittel gewechselt wurde. Die Bestimmung des Kautschuk-Füllstoffverhältnisses erfolgte durch thermogravimetrische Analyse mit einer Aufheizrate von 20K/min.

5.2.7 Elektronenmikroskopie

5.2.7.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Phasenmorphologie und die Füllstoffverteilung wurde in aussagekräftigen Beispielen mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) mit einem Gerät EM 902 (Fa. Zeiss) an Ultradünnschnitten untersucht. Hierzu wurde die ESI-Technik (Electron Spectroscopic Imaging) eingesetzt. Hierbei werden nur elastisch gestreute Elektronen abgebildet, d. h. zur Kontrastgebung werden die von der Probe inelastisch gestreuten Elektronen ausgeblendet. Die aufgenommenen Bilder sind anschließend mit der elektronischen Bildbearbeitungssoftware EsiVision TV der Firma SIS bearbeitet worden.

5.2.7.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Proben wurden mit einer dünnen Schicht Gold bedampft, um eine Aufladung zu verhindern. REM-Aufnahmen sind dann anschließend mit einem Philips-FEI-Gerät, Typ XL 30, mit einer Wolfram-Haarnadelkathode und einem Arbeitsabstand von 10mm aufgenommen worden.

5.2.8 FT-IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Nexus 470 der Firma Nicolet Instruments Corp. erstellt. Hierbei wurde die Methode der ATR-IR-Spektrometrie (Attenuated Total Reflection = abgeschwächte Totalreflexion) angewandt. Als Träger für die Substanzen dient ein Germanium-Einkristall.

5.2.9 Thermogravimetrie (TGA)

Die gravimetrische bzw. molare Belegung mit Silan wurde mit einem Gerät der Firma TA Instruments Corp. vom Typ High Resolution TGA 2950 untersucht. Die Proben werden mit einer Aufheizrate von 10 K / min, beginnend bei Raumtemperatur, gemessen. Hierbei wird die Probenkammer permanent mit einem Strom von 60 ml /min Stickstoff umspült. Um einen vollständigen Abbau zu gewährleisten wird bei einer Temperatur von 550 °C auf technische Luft umgeschaltet. Dies bedeutet einen pyrolytischen Abbau der organischen Matrix unter Stickstoff, wogegen unter Sauerstoff ein oxidativer Abbau stattfindet.

5.2.10 GC-MS-Kopplung, Head-Space-Chromatographie

Die gaschromatographische Trennung von Gemischen ausreichend flüchtiger Verbindungen soll zunächst Auskunft über Zahl und Art der vorhandenen Komponenten, aber auch über die quantitative Zusammensetzung von Stoffgemischen (Proben) geben. Mittels dieser Analyse wird festgestellt werden, ob die Silanisierungsreaktion stattgefunden hat.

Die Nutzung der Gaschromatographie setzt voraus, dass das Stoffgemisch unzersetzt bis ca. 350°C verdampfbar ist. Zur besseren Identifizierung der Einzelstoffe einer Probe benutzt man ein Massenspektrometer als Detektor, in dem die Substanzen nach Passieren der Kapillare in ein Hochvakuum überführt, ionisiert und fragmentiert werden. Als Ionisationstechnik wird routinemäßig die Elektronenstoßionisation bei 70 eV eingesetzt, bei der positive Ionen erzeugt werden. Die Ionen werden von einem variablen Magnetfeld nach ihrem Masse / Ladungs-Verhältnis getrennt und detektiert. Die Verteilung der Fragmente wird im Massenspektrum erfasst und ausgewertet.

Eine spezielle Technik der Gaschromatographie ist die Headspace-Gaschromatographische-Analyse (HS-GC-Analyse oder Dampfraumanalyse mittels Gas-Chromatographie genannt). Bei der Headspace (Kopfraum)-Technik, wird nur der Gasraum über einer sonst nicht vollständig verdampfbaaren Probe zur GC-Trennung gebracht. Nach Einstellung des Konzentrationsgleichgewichtes der Analyte wird dieser gemäß des Henry'schen Gesetzes zwischen Probe und Dampfraum gaschromatographisch analysiert.

Bei der HS-GC-Analyse handelt es sich also um ein Verfahren, mit dem geringe Konzentrationen leichtflüchtiger Stoffe in flüssigen oder festen Proben nachgewiesen werden können.

Die Reaktion wurde direkt in Head-Space-Gläschen an zwei Proben untersucht. Die Gläschen sind dann in die Temperierkammer des Analysator gegeben worden. Nach einiger Zeit stellt sich mit dem umgebenen Gas das Gleichgewicht ein.

Anschließend wurden die Proben direkt aus dem Gasraum des Gläschens vermessen.

Zur Durchführung der HS-GC-Analyse werden folgende Parameter benutzt:

GC: Hewlett Packard 5890 Serie II

Detektor: HP-Massenselektiver Detektor

Säule: 60m Kapillarsäule Sil8-MS

Injektortemperatur: 250°C

Säulentemperatur: 40°C, 4 min. isotherm, Heizrate 30°C / min, 280°C isotherm

Temperierung: Headspace-Sampler

Trärgas: Helium

Die Auswertung der Massenspektren erfolgt mittels Vergleichsspektren, Spektrenbibliothek und Standards.

5.2.11 Inverse Gaschromatographie (IGC)

Die Messungen der inversen Gaschromatographie sind in einem Gaschromatographen GC 6000 (Vega Series, Firma Carlo Erba) mit Flammenionisationsdetektor und Glassäulen (70cm, d=2,5mm) durchgeführt worden.

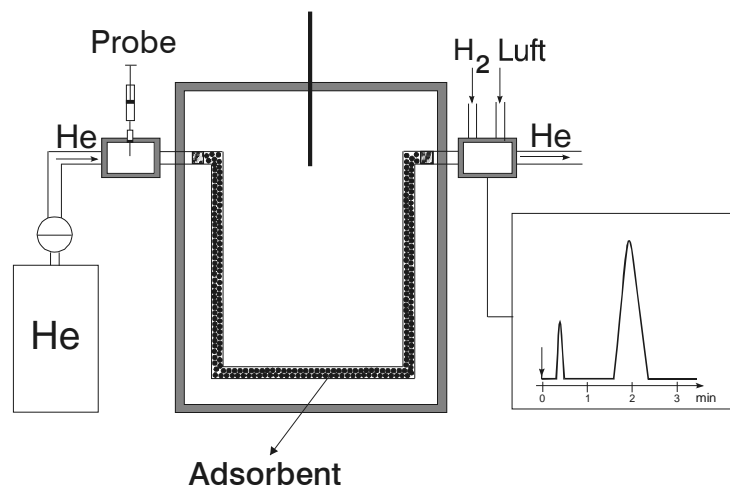


Abb. 92: Schematische Darstellung der dynamischen Gasadsorptionsapparatur

Der Säulenvordruck wird mit einem Präzisionsmanometer WIKA-Tronic auf $\pm 0,001$ bar eingeregelt. Die Durchflussgeschwindigkeit von 10 ml/min wurde mit einem Seifenblasendurchflusszähler auf $\pm 0,1$ ml begrenzt. Die Temperatur des Gaschromatographen wurde mittels eines Thermosensors auf $\pm 0,1$ K geregelt. Vorkonditionierte Säulen wurden jeweils bei 170°C für drei Stunden im Heliumstrom vorgeheizt. In die Säule wurden 0,5 μ l des jeweiligen Adsorbates mit 0,2 μ l Methan als inerte Referenz eingespritzt.

5.2.12 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die GPC-Analysen wurden mit einem Gerät der Firma Spectra Physics SP 8100 in Cyclohexan durchgeführt. Hierbei erfolgt Trennung von Polymeren in Lösung nach dem Ausschlußprinzip. Die Bestimmung der relativer Molmassen und Molmassenverteilungen wurden anhand von Polyisopren- bzw. Polystyrolstandards durchgeführt. Als Detektionssysteme sind ein UV-Spektrometer und ein Refraktometer (RI) eingesetzt worden.

5.3 Synthesen

5.3.1 Silanisierung

Die Kieselsäure wurde im Labormaßstab mit den monofunktionellen Verbindungen Triethoxypropylsilan (Si203, Degussa AG) und Triethoxyoctylsilan (Si208, Degussa AG) sowie Bis(triethoxypropyl)disulfan (Si75, Degussa AG) silanisiert. Da eine definierte Silanisierung erwünscht war, wurde diese nicht in-situ im Knetter, sondern in einer Suspension in Cyclohexan bei 70°C unter Schutzgas realisiert.

Die Umsetzung erfolgte durch eine sauer katalysierte Umetherung des jeweiligen Silans (Kap. 3.2.6.2) mit den Silanolgruppen der Kieselsäure. Hierzu wird die ungetrocknete Kieselsäure in Cyclohexan dispergiert. Anschließend erfolgt unter

Rühren (24h bei 70°C) mit 15 Gew.% des Silans sowie etwas Essigsäure die Reaktion. Die Dosierung entspricht einem doppelten Überschuß des Silans, bezogen auf die maximalen Pfropfdichte von. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abdekantiert und die absitzende Kieselsäure mehrmals mit frischem Cyclohexan gewaschen. Anschließend erfolgt eine Vakuumtrocknung des Produkts. Der Reaktionsumsatz wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) ausgewertet.

6 Literatur

- [1] L. Bohn, *Angew. Makromol. Chemie* **29/30**, 25 (1975).
- [2] R. H. Schuster, *Angew. Makromol. Chemie* **202/203**, 159 (1992).
- [3] H. Takino, S. Iuoda, T. Okazaki, T. Sakashita, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **43**, 761 (1990).
- [4] G. Heinrich, L. Grave, M. Stanzel, *VDI-Bericht Nr. 1188*, 49 (1995).
- [5] W.M. Hess, C.R. Herd, P.C. Vegvari, *Rubber Chem. Technol.* **66**, 329 (1993).
- [6] G. Agostini, J. Berg, Th. Materne, *New Compound Technology* (Okt. 1994), Akron, Ohio / USA.
- [7] S. Wolff, 129th Meeting ACS -Rubber Division, New York (1986).
- [8] A. Y. Coran, in: J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich (Hrsg.), *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, San Diego, S. 339 (1994).
- [9] K. H. Nordsiek, K. M. Kiepert, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **33**, 251 (1980).
- [10] K. H. Nordsiek, K. M. Kiepert, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **36**, 599 (1986).
- [11] K. F. Engel, *Rubber Age* 25 (März 1973).
- [12] G. R. Cotton, L. J. Murphy, *Proc. Int. Rubber Conf.*, Harrogate, Juni 1987
- [13] S. Uhrlandt, A. Blume, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **54**, 520 (2001).
- [14] A. Hunsche, U. Görl, H.G. Koban, Th. Lehmann, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **51**, 525 (1998).
- [15] U. Görl, J. Münzenberg, D. Luginsland, A. Müller, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **52**, 588 (1999).
- [16] U. Görl, *Gummi Fasern Kunststoffe* **51**, 416 (1998).
- [17] T. Trono, „Car Tyre Rolling Resistance: A New Michelin Tyres Generation“, Tyre Tech `92 Conference, Paris 1992.
- [18] C. R. Herd, F. Bomo, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **48**, 588 (1995).
- [19] R. H. Schuster, Vortrag DKG-Fachtagung, Fulda, 19.-20. 06. 1996
- [20] R. H. Schuster, *Gummi Asbest Kunststoffe* **49**, 966 (1996).
- [21] P. J. Flory, *J. Chem. Soc.* **10**, 51 (1942).
- [22] P. J. Flory, „Principles of Polymer Science“, Cornell University Press, Ithaca (1953).
- [23] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1712 (1942).
- [24] M. L. Huggins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **43**, 1 (1942).

-
- [25] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, „The Solubility of Non-Electrolytes“, Dover Press, New York, (1964).
- [26] R. H. Schuster, *Gummi Fasern Kunststoffe* **49**, 966 (1996).
- [27] H. M. Issel, Dissertation, Universität Hannover, (1993).
- [28] V. Peterseim, Dissertation, Universität Hannover, (1995).
- [29] S. Wu, *Polym. Eng. Sci.* **27**, 335 (1987).
- [30] W. Berger, H. W. Kammer, C. Kummerlöwe, *Makromol. Chem. Suppl.* **8**, 101 (1984).
- [31] M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Schaper, *Rubber Chem. Technol.* **72**, 91 (1999).
- [32] R. H. Schuster, J. Meier, M. Klüppel, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **53**, 663 (2000).
- [33] S. Wolff, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **48**, 674 (1988).
- [34] R. K. Iler, „The Chemistry of Silica“, John Wiley & Sons Inc., New York (1996).
- [35] N. L. Hewitt, *Rubber World* **202**, 35 (1990).
- [36] Y. Hirata, *Int. Polym. Sci. Technol.* **14**, 87 (1948).
- [37] K. E. Polmanteer, Paper, ACS-Meeting, Rubber Division 1975, Cleveland.
- [38] E. M. Dannenberg, Paper, ACS-Meeting, Rubber Division 1987, Akron.
- [39] „Was sind helle Füllstoffe“, Produktinformation, Degussa AG
- [40] U. Görl, R. Rausch, H. Esch, R. Kuhlmann, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **48**, 403 (1995).
- [41] E. Breier, Dissertation, Universität Freiburg, (2001).
- [42] A. P. Legrand, H. Hommel, J. B. D. De la Caillerie, *Colloids & Surfaces A* **158**, 157 (1999).
- [43] M. Gersbacher, C. P. O`Farrell, *Rubber World* **214**, 6 (1996).
- [44] M. Gersbacher, Comparative Behavior of Carbon Black and Silica in Rubber Compounds, Vortrag Carbon Black World 2002, Nizza, Frankreich
- [45] J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, „Carbon Black“, 2. Auflage, Marcel Dekker Inc., New York, 1 (1993).
- [46] P. Bertrand, L. T. Weng, *Rubber Chem. Technol.* **72**, 384 (1999).
- [47] W. Hofmann, H. Gupta, „Handbuch der Kautschuktechnologie, Dr. Gupta Verlag, Ratingen (2001).
- [48] S. Shiga, M. Furuta, *Rubber Chem. Technol.* **58**, 22 (1985).

-
- [49] R. H. Schuster, Grünes Buch Nr. 41, Wirtschaftsverband der Kautschukindustrie e. V., Teil 2, S. 1ff (1990).
- [50] B. B. Boonstra, A. I. Medalia, *Rubber Age* **92**, 892 (1963).
- [51] A. R. Payne, *Rubber Chem. Technol.* **39**, 365 (1966).
- [52] A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 2273 (1965).
- [53] W. M. Hess, J. Wiedenhaefer, *Rubber World* **9**, 15 (1982).
- [54] W. M. Hess, V. E. Chirico, P. C. Vegvari, *Elastomerics* **1**, 24 (1980).
- [55] J. Fröhlich, H. D. Luginsland, *Rubber World* **28**, 224 (2001).
- [56] H. D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, Paper, ACS-Meeting, Rubber Division 2001, Providence.
- [57] Y. C. Ou, Z. Z. Yu, A. Vidal, J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.* **67**, 834 (1994).
- [58] H. Geisler, B. Oppermann, R. Stäber, Paper, Kautschuk-Herbst-Kolloquium 1996, Hannover.
- [59] B. Oppermann, Dissertation, Universität Hannover, (1994).
- [60] R. H. Schuster, B. Oppermann, V. Peterseim, DIK-Workshop „Mischprozeß“, Hannover (1997).
- [61] H. Geisler, VDI-K-Seminar, VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, Freudenberg (1996).
- [62] C. H. Leigh-Dugmore, *Rubber Chem. Technol.* **29**, 1303 (1956).
- [63] ASTM D 2663-87, Carbon Black-Dispersion in Rubber
- [64] A. I. Medalia, *Rubber Age* **96**, 82 (1965).
- [65] M. Klüppel, R. H. Schuster, G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.* **70**, 243 (1997).
- [66] H. Geisler, Paper, Workshop „Mischprozess“ 1997, Hannover.
- [67] R.H. Schuster, H. Geisler, D. Bußmann, 2nd conference on Carbon Black, Mulhouse **9**, (1992).
- [68] R, H, Schuster, B. Oppermann, V. Peterseim, Bestimmende Parameter und Auswirkungen der Füllstoffdispersion, Vortrag DIK-Workshop „Mischen“, 17.11.1997
- [69] W. M. Hess, L. L. Ban, G. C. McDonald, *Rubber Chem. Technol.* **47**, 1209 (1969).

-
- [70] W. M. Hess, V. E. Chirico, K. A. Burgess, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **26**, 344 (1973).
- [71] W. M. Hess, *Rubber Chem. Technol.* **64**, 387 (1991).
- [72] M. Gersbacher, C. P. O`Farrell, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **51**, 488 (1998).
- [73] M. Gersbacher, C. P. O`Farrell, *Rubber World* **220**, 27 (1999).
- [74] M. P. Wagner, Paper, ACS-Meeting, Rubber Division 1976, San Francisco
- [75] L. P. Ziemianski, C. A. Pagano, M. W. Ranny, A. Melnikoff, Paper, 4th International Rubber Symposium 1969, London.
- [76] F. Thurn, S. Wolff, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **28**, 733 (1975).
- [77] H. Ishida, *Polym. Compos.* **5**, 101 (1984).
- [78] H. Ishida, J. L. König, *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 334 (1985).
- [79] Patent, DBP 335726, Metzeler AG (1973).
- [80] *Gummibereifung* **9**, 35 (1973).
- [81] T. Früh, L. Steger, L. Heiliger, Paper, Kautschuk-Herbst-Kolloquium 2002, Hannover.
- [82] Patent, EP 0501227, Michelin (1992).
- [83] Patent, UK 1580797, Dunlop (1980).
- [84] S. Wolff, Paper, ACS-Meeting, Rubber Division 1986, New York.
- [85] U. LeMaitre, AFICEP / DKG-Meeting 1993, Mulhouse.
- [86] G. W. Marwede, U. G. Eisele, A. J. M. Sumner, Paper, ACS-Meeting, Rubber Division 1995, Cleveland.
- [87] A. Blume, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **53**, 338 (2000).
- [88] S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.* **55**, 967 (1982).
- [89] S. Kohjiya, *Gummi Fasern Kunststoffe* **54**, 754 (2001).
- [90] D. Berkemeier, W. Häder, M. Rinker, *Gummi Fasern Kunststoffe* **54**, 17 (2001).
- [91] H.-D. Luginsland, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **53**, 10 (2000).
- [92] U. Görl, M. Schmitt, A. Amash, M. Bogun, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **55**, 23 (2002).
- [93] U. Görl, M. Schmitt, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **53**, 502 (2002).
- [94] M. Bogun, Paper, 11. Problemseminar Polymermischungen 2003, Merseburg
- [95] S. Wolff, Paper, Deutsch-Französisches Kautschuk Symposium 1985, Obernai
- [96] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, J. Wiley & Sons Inc., New York, S. 115 ff (2000)

-
- [97] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, J. Wiley & Sons Ltd., New York, Bd. 2, Teil 1, S. 495 (1988).
- [98] A. Hunsche, U. Görl, A. Müller, M. Knaack, Th. Göbel, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **50**, 881 (1997).
- [99] U. Görl, A. Hunsche, Paper, ACS-Meeting, Rubber Division 1996, Louisville.
- [100] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3767 (1983).
- [101] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* **86**, 5208 (1982).
- [102] E. Liebau, „Structure Chemistry of Silicates“, Springer Verlag 1985
- [103] A. Blume, S. Uhrlandt, *Gummi Fasern Kunststoffe* **52**, 116 (1999).
- [104] J. Blümel, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2112 (1995).
- [105] U. Görl, A. Parkhouse, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **52**, 493 (1999).
- [106] S. Wolff, Paper, ACS-Meeting, Rubber Division 1976, San Francisco.
- [107] S. Wolff, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **30**, 516 (1977).
- [108] M. L. Studebaker, *Rubber Chem. Technol.* **30**, 1400 (1957).
- [109] G. Kraus, *Angew. Makromol. Chem.* **60/61**, 215 (1977).
- [110] G. Kraus, *Adv. Polym. Sci.* **8**, 155 (1971).
- [111] B. B. Boonstra, *Polymer* **20**, 691 (1979).
- [112] Z. Zigbi, *Adv. Polym. Sci.* **36**, 21 (1980).
- [113] J. B. Donnet, A. Vidal, *Adv. Polym. Sci.* **76**, 103 (1986).
- [114] J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.* **71**, 323 (1998).
- [115] A. Einstein, *Ann. Phys.* **17**, 549 (1905).
- [116] A. Einstein, *Ann. Phys.* **19**, 289 (1909).
- [117] A. Einstein, *Ann. Phys.* **34**, 591 (1911).
- [118] H. M. Smallwood, *J. Appl. Phys.* **15**, 758 (1944).
- [119] E. Guth, O. Gold, *Phys. Rev.* **53**, 322 (1936).
- [120] E. Guth, O. Gold, *J. Appl. Phys.* **16**, 20 (1945).
- [121] A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 20 (1962).
- [122] L. Mullins, N. R. Tobin, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 2993 (1965).
- [123] M. J. Wang, S. Wolff, E. H. Tan, *Rubber Chem. Technol.* **66**, 178 (1993).
- [124] G. T. Burns, Q. Deng, R. Field, J. R. Hahn, *Chem. Mater.* **11**, 1275 (1999).
- [125] E. Guth, R. Simha, *Kolloid-Z.* **74**, 266 (1936).
- [126] E. Guth, *2th Proc. Rubber Technol. Conf.*, London, 353 (1948).
- [127] A. I. Medalia, *J. Colloid Interface Sci.* **24**, 393 (1967).

-
- [128] W. M. Hess, G. C. McDonald, E. Urban, *Rubber Chem. Technol.* **46**, 204 (1973).
- [129] A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.* **45**, 1171 (1972).
- [130] S. Wolff, J. B. Donnet, *Gummi Fasern Kunstst.* **43**, 670 (1990).
- [131] M. Klüppel, G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.* **68**, 623 (1995).
- [132] T. Amari, K. Uesugi, H. Suzuki, *Progr. Org. Coat.* **31**, 171 (1997).
- [133] A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* **3**, 127 (1960).
- [134] A. R. Payne, *Rubber Plast. Age* **42**, 963 (1961).
- [135] J. R. S. Waring, *Trans. Inst. Rubber Ind.* **26**, 4 (1950).
- [136] W. P. Fletcher, A. N. Gent, *Trans. Inst. Rubber Ind.* **29**, 266 (1953).
- [137] A. R. Payne, *Rubber Chem. Technol.* **36**, 432 (1963).
- [138] M. Müller, Dissertation, Universität Hannover, (2002).
- [139] S. Wolff, M. J. Wang, E. H. Tan, *Rubber Chem. Technol.* **66**, 163 (1993).
- [140] D. Rivin, J. Aron, A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.* **41**, 330 (1968).
- [141] W. C. Wake, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **18**, 654 (1965).
- [142] J. P. Berry, P. J. Cayre, *J. Appl. Polym. Sci.* **3**, 213 (1960).
- [143] S. Kaufmann, W. P. Slichter, D. O. Davis, *J. Polym. Sci.* **9**, 829 (1971).
- [144] V. M. Litvinov, P. A. M. Steeman, *Macromolecules* **32**, 8476 (1999).
- [145] G. Heinrich, Paper, Workshop „Mechanische und dynamische Eigenschaften von Werkstoffen und Bauteilen aus Elastomeren“, 13.-14. Juni 1995, Hannover.
- [146] G. Kraus, J. T. Gruver, *Rubber Chem. Technol.* **41**, 1256 (1968).
- [147] D. Busmann, Dissertation, Universität Hannover, (1992).
- [148] J. F. Douglas, *Macromolecules* **22**, 3707 (1989).
- [149] M. Blunt, W. Barford, R. Ball, *Macromolecules* **22**, 1458 (1989).
- [160] S. F. Edwards, *J. Phys. A* **21**, 2963 (1988).
- [151] T. A. Vilgis, G. Heinrich, *Macromolecules* **27**, 7846 (1994).
- [152] G. Kraus, „Reinforcement of Elastomers“, G. Kraus, Ed., John Wiley and Sons, New York, Chapter 4 (1965).
- [153] D. F. Twiss, *J. Chem. Soc. Ind.* **44**, 1067 (1925).
- [154] F. Boiry, *Rev. Gen. Caoutchouc* **8**, 108 (1931).
- [155] J. H. Fielding, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 880 (1937).
- [156] L. R. Sperberg, J. F. Svetlik, L. A. Bliss, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1607 (1949).

-
- [157] C. W. Schweitzer, W. C. Goodrich, K. A. Burgess, *Rubber Age* **65**, 651 (1949).
- [158] J. J. Brennan, T. E. Jermyn, *Rubber Chem. Technol.* **40**, 817 (1967).
- [159] S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.* **69**, 325 (1996).
- [160] E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.* **59**, 512 (1986).
- [161] B. Weissner, *Rubber Chem. Technol.* **68**, 297 (1995).
- [162] G. Kraus, *Adv. Polymer Sci.* **8**, 155 (1971).
- [163] C. M. Blow, *Polymer* **14**, 309 (1973).
- [164] A. M. Gessler, International Rubber Conference, Brighton England (1967).
- [165] G. M. Dorris, D. G. Gray, *J. Colloid Interface Sci.* **71**, 93 (1979).
- [166] A. Vidal, M. J. Wang, E. Papirer, J. B. Donnet, *Chromatographia.* **23**, 121 (1987).
- [167] H. Balard, E. Papirer, *Prog. Org. Coatings* **22**, 1 (1993).
- [168] M. J. Wang, S. Wolff, J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.* **64**, 559 (1991).
- [169] S. Wolff, U. Görl, M. J. Wang, W. Wolff, Paper, Tyre Tech. `93, 1993, Basel.
- [170] W. Zhang, A. I. Leonov, *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 2517 (2001).
- [171] J. R. Conder, C. L. Young, „Physico-Chemical Measurements by Gas Chromatography“, Wiley, 632, New York (1953).
- [172] A. T. James, A. J. P. Martin, *Biochem. J.* **50**, 679 (1952).
- [173] A. A. Lopatkin, *Mendeleev Chem. J.* **40**, 5 (1996).
- [174] A. V. Kiselev, Y. I. Yashin, „Gas-Adsorption Chromatography“, Plenum Press, 252, New York, (1969)
- [175] E. Killmann, R. Eckart, *Makromol. Chem.* **144**, 45 (1971).
- [176] W.M. Hess, C.R. Herd, P.C. Vegvari, *Rubber Chem. Technol.* **66**, 329 (1993).
- [177] R.W. Smith, J.C. Andries, *Rubber Chem. Technol.* **47**, 64 (1964).
- [178] J.E. Callan, W.M. Hess, C.E. Scott, *Rubber Chem. Technol.* **44**, 814 (1971).
- [179] G. Cotton, L. J. Murphy, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **41**, 54 (1988).
- [180] A. Schröder, Dissertation, Universität Hannover, (2000).
- [181] P. M. Lefdal, Paper, Rubbercon `95, Göteborg (1995).
- [182] N. Probst, Paper, Deutsche Kautschuk Tagung, Nürnberg (2000).
- [183] L. Fulcheri et. al., Paper, 3rd Internat. Conf. on Carbon Black, Mulhouse (2000).
- [184] W. Gronski, Paper, 3rd Internat. Conf. on Carbon Black, Mulhouse (2000).
- [185] J. Fröhlich, H. D. Luginsland, *Rubber World* **28**, 224 (2001).

-
- [186] H. D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, Paper, ACS-Meeting, Rubber Division 2001, Providence.
- [187] Y. C. Ou, Z. Z. Yu, A. Vidal, J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.* **67**, 834 (1994).
- [188] A. Mosch, Dissertation, Universität Hannover, (2002).
- [189] J. A. Brydson, Rubber chemistry, Applied Science Publishers Ltd., Kap. 8, London (1978)
- [190] A. V. Chapman, M. Porter, Sulphur Vulcanization Chemistry, in: D. Roberts (Hrsg.), Natural Rubber Science and Technology, Oxford Science Publications, Oxford, S. 511ff (1988).
- [191] N. Sombatssompop, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **37**, 333 (1998).
- [192] N. J. Morrison, M. Porter, *Rubber Chem. Technol.* **57**, 63 (1984).
- [193] L. Mullins, *J. Appl. Polym. Sci.* **2**, 1 (1959).
- [194] J. Kieseckamp, H. R. Schmidt, R. H. Schuster, AIF-Bericht 10231 (1997).
- [195] M. Mori, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.* **70**, 671 (1997).
- [196] M. Porter, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **22**, 419 (1969).
- [197] M. Q. Fetterman, *Elastomerics* **116**, 18 (1984).
- [198] L. R. Evans, W. H. Wadell, *Rubber Plastics News* **25**, 15 (1994).
- [199] C. M. Hill, J. L. Koenig, *Polym. Bull.* **40**, 275 (1998).
- [200] J. L. König, *Rubber Chem. Technol.* **73**, 385 (2000).
- [201] M. L. Kraleovich, J. L. Koenig, *Composite Interfaces* **5**, 125 (1997/1998).
- [202] F. Bomo, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **23**, 321 (1989).
- [203] M. Säwe, Dissertation in Vorbereitung, Universität Hannover
- [204] T. Giesenberger, Dissertation, Universität Hannover, (2003).
- [205] M. Binnewies, K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1127 (2000).
- [206] M. Binnewies, H. Quellhorst, A. Wilkening, N. Söger, *Naturforsch.* **54b**, 577 (1999).
- [207] M. Binnewies, M. Junker, A. Wilkening, H. Schnöckel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1531 (1999).
- [208] T. Giesenberger, Diplomarbeit, Universität Hannover, (2001).
- [209] Patent, angemeldet am 23.10.2003, EP 03024279.6, Universität Hannover

Persönliche Daten:

Name: Jonas Ziegler
Anschrift: Rhönblick 19
36391 Sinntal
Geburtsdatum: 08.05.1976
Familienstand: verheiratet

Schulbildung:

1982 – 1990 Polytechnische Oberschule Birkungen
1990 – 1994 Staatliches Gymnasium Leinefelde, Abschluss Abitur

Studium:

10/1994 Immatrikulation für Diplomchemie an der Martin-Luther-Universität in Halle / Saale
09/1998 Diplomprüfung
bis 08/1999- Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Arnold in der Arbeitsgruppe
„Makromolekulare Chemie“;
Thema: „Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von polymeren Hydrogelen für medizinische Applikation“

Berufliche Tätigkeit:

09/1999 – 06/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter beim Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V.
seit 07/2003 Materialentwickler WOCO AVS GmbH, Bad Soden-Salmünster